



**UNIVERSIDAD DE LA HABANA**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA**

**Y**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA APLICADA**

**NUEVAS APROXIMACIONES CNDOL PARA DESCRIBIR LAS  
EXCITACIONES ELECTRÓNICAS DE NANOSISTEMAS**

Tesis presentada en opción al grado científico de Doctor en Ciencias Químicas.

Autor: **Ana Lilian Montero Alejo**

Directores: Luis Alberto Montero Cabrera

José Manuel García de la Vega

Carlos F. Bunge Molina

**La Habana y Madrid 2009**



*A todo el que me enseñó que el conocimiento es el arma  
para salir a cazar sueños.*

*A mi familia, amigos y el más allá*



## **Agradecimientos**

Mis más sinceros agradecimientos nuevamente a cada ser que inspiró la dedicatoria del presente documento. El dominio envuelve desde una sonrisa sencilla en momentos complejos hasta las más duras críticas en busca del bien.

Se agradece la contribución infinita en términos humanos y metodológicos del Laboratorio de Química Computacional y Teórica y con él a la Facultad de Química de nuestra Universidad de la Habana. Así mismo se agradece el esencial apoyo brindado por el grupo de profesores del Departamento de Química Física Aplicada de la Facultad de Ciencias de la Universidad Autónoma de Madrid (UAM). Se agradece las facilidades brindadas por el Ministerio de Asuntos Exteriores y de Cooperación y su programa de becas con la Agencia Española de Cooperación Internacional (MAEC-AECID). Otros merecidos agradecimientos se les brinda a La Universidad de Valencia, la Universidad Nacional Autónoma de México, así como al proyecto CEAL-UAM del Banco Santander.

A todos, gracias.



## ÍNDICE

	Pág.
<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA</b>	
<b>1.1.Tratamiento cuántico de los sistemas poliatómicos.....</b>	<b>9</b>
<b>1.1.1. Método de Interacción de Configuraciones.....</b>	<b>16</b>
<b>1.1.2. Métodos aproximados basados en la teoría de Hartree-Fock.....</b>	<b>19</b>
<b>1.1.3. Aproximación CNDOL.....</b>	<b>23</b>
<b>1.2. Métodos para el cálculo de estados electrónicos excitados.....</b>	<b>27</b>
<b>1.2.1. Métodos para el cálculo de estados excitados en grandes sistemas.....</b>	<b>30</b>
<b>1.3. Estados excitados de grandes sistemas poliatómicos.....</b>	<b>35</b>
<b>CAPÍTULO 2. MÉTODOS Y MODELOS</b>	
<b>2.1. Programa NDOL.....</b>	<b>41</b>
<b>2.2. Optimización de geometrías de agregados moleculares.....</b>	<b>42</b>
<b>2.3. Optimización de geometría mediante DFT bajo aproximaciones periódicas.....</b>	<b>43</b>
<b>CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	
<b>3.1. Nuevos Hamiltonianos CNDOL.....</b>	<b>47</b>
<b>3.2. Selección de la dimensión de la matriz de CIS.....</b>	<b>50</b>
<b>3.3. Contribución de Coulomb e Intercambio a la excitación electrónica.....</b>	<b>57</b>
<b>3.4. Evaluación del método CNDOL en un conjunto de moléculas de referencia .....</b>	<b>59</b>
<b>3.4.1. Evaluación estadística de los resultados.....</b>	<b>85</b>
<b>3.4.2. Costo computacional de los métodos evaluados.....</b>	<b>94</b>
<b>3.5. Evaluación del término de Coulomb e intercambio (CE).....</b>	<b>96</b>

<b>3.5.1.</b> Término CE en moléculas aisladas.....	<b>97</b>
<b>3.5.2.</b> Término CE en agregados moleculares.....	<b>98</b>
<b>3.5.2.1.</b> Término CE en modelos de sólidos y líquidos.....	<b>106</b>
<b>3.6.</b> Excitaciones electrónicas del fullereno ( $C_{60}$ ) y sus agregados $[C_{60}]_x$ .....	<b>116</b>
<b>3.6.1.</b> Resultados para el $C_{60}$ .....	<b>119</b>
<b>3.6.2.</b> Resultados para los agregados $[C_{60}]_x$ ( $x = 2, 3$ y $4$ ).....	<b>121</b>
<b>3.7.</b> Excitaciones electrónicas en nanotubos de carbono finitos.....	<b>129</b>
<b>3.7.1.</b> SWCNT (5,0).....	<b>133</b>
<b>3.7.2.</b> SWCNTs (9,0) y (13,0).....	<b>141</b>
<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>153</b>
<b>RECOMENDACIONES</b> .....	<b>155</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>157</b>
<b>ANEXO</b>	



## RESUMEN

El presente trabajo muestra desarrollos del método cuántico CNDOL para calcular e interpretar las excitaciones electrónicas en sistemas nanométricos. Mediante un formalismo con parámetros exclusivamente “a priori”, se proponen diferentes Hamiltonianos combinados y algunos de ellos se prueban calculando excitaciones electrónicas de un conjunto de moléculas de referencia. El uso de un procedimiento implementado para la predicción automática de la dimensión eficiente de la matriz de interacción de configuraciones simples manifiesta consistencia y confiabilidad. El costo computacional alcanzado para sistemas nanométricos permite cálculos que serían prohibitivos con muchos otros procedimientos actuales. Se propone el término de las interacciones de Coulomb e intercambio que forma parte de la energía de transición electrónica para describir el comportamiento de las distribuciones de cargas durante la excitación. Así se logra también caracterizar los tipos de transiciones en moléculas aisladas y se infiere el grado de atadura de las cargas en la excitación de grandes agregados moleculares. El método se aplica con éxito al describir los estados excitados de diferentes modelos complejos como la Rodopsina, el benceno en fases sólida y líquida, agregados de fullerenos y también para el comportamiento eléctrico de nanotubos de carbono finitos.



## **INTRODUCCIÓN**

La necesidad de explicar y predecir la relación entre las propiedades estructurales y electrónicas en sistemas a nivel nanométrico ha convocado aspectos novedosos de síntesis, medidas de propiedades físico-químicas, y en particular, la selección y adaptación de métodos para la adecuada modelación teórica. Los escenarios reales de tales sistemas se caracterizan por presentar ambientes moleculares complejos y ordenamientos no periódicos, cuyos modelos irreducibles implican necesariamente sistemas poliatómicos grandes. Tales modelos representan un verdadero desafío para la modelación de procesos con vista a comprender y poder predecir la naturaleza física de los fenómenos observados<sup>1</sup>, incluso para los algoritmos más aproximados.

Por otro lado, la comprensión de los procesos de excitación electrónica en sistemas poliatómicos grandes o agregados moleculares, ha resultado decisivo para modelar los fenómenos fotoinducidos de las ciencias de la vida y de materiales<sup>2</sup>. Tanto así que la modelación de propiedades ópticas y electrónicas de sistemas como los fullerenos<sup>3,4</sup>, nanotubos de carbono<sup>5,6</sup>, nanocristales o puntos cuánticos<sup>7</sup>, polímeros conjugados<sup>8-10</sup>, proteínas<sup>11,12</sup> y sus agregados como los complejos “antenas” que funcionan como recolectores de luz para la fotosíntesis<sup>13</sup>, representa un campo muy activo de las investigaciones actuales. Las propiedades espectroscópicas de estos tipos de sistemas revelan el carácter colectivo de sus estados excitados<sup>1,8</sup>. Este hecho se ha evidenciado en sistemas en los cuales el acoplamiento electrónico entre moléculas crea un nuevo cromóforo y también en aquellos donde los agregados de muchos cromóforos logran organizarse de manera óptima para capturar la luz y luego redistribuir convenientemente la energía de la excitación<sup>14</sup>.

El proceso de fotoexcitación en este tipo de sistemas presenta singulares características de acuerdo con el grado de atadura de las cargas durante la excitación. Por un lado, si las cargas permanecen atadas entre sí, el estado excitado puede emitir un fotón y en ello se centran las bases tecnológicas de los diodos orgánicos emisores de luz. En cambio, los dispositivos fotovoltaicos y las celdas solares requieren de sistemas capaces de formar “cargas libres” o menos atadas por la absorción de luz. Tales ataduras pueden entenderse asociadas a la estabilidad de los excitones, en su concepción de pseudopartículas que

describen el par electrón – hueco en una transición. Todo evidencia que tanto el tamaño, como la forma que adquieren estos sistemas nanométricos regulan sus propiedades electrónicas y por tanto la dinámica de la evolución de sus cargas<sup>1</sup>. La comprensión de estos fenómenos implica necesariamente combinar experimentos y teoría.

En las últimas décadas se han desarrollado fundamentalmente métodos mecánico cuánticos para el cálculo de estados excitados al nivel de los primeros principios de la teoría. Con ellos se han podido estudiar los estados excitados en moléculas de pequeño y mediano tamaño y a la vez han servido de guía para el correcto desarrollo de aproximaciones<sup>15,16</sup>. Sin embargo, estos métodos resultan impracticables para la modelación de los sistemas mencionados previamente dado su elevado costo computacional, y es por ello que se sigue una búsqueda constante de algoritmos más eficientes<sup>17</sup>. En este sentido se han sugerido diferentes aproximaciones. Los sistemas biológicos grandes se abordan comúnmente mediante una aproximación híbrida que implica realizar un cálculo cuántico aceptable de una pequeña región del sistema y considerar todo el ambiente que la rodea de forma clásica<sup>18,19</sup> lo que en su conjunto representa tiempos de cálculo admisibles. Así se han descrito con éxito muchos sistemas, pero el esquema está limitado para considerar los efectos cuánticos del ambiente que pueden regir una propiedad en cuestión. También se han desarrollado con éxito los métodos que utilizan la densidad electrónica en sustitución de la función de onda multielectrónica para el cálculo de estados excitados<sup>20,21</sup>. Estas han sido aproximaciones ampliamente abordadas por la comunidad científica, ya que son computacionalmente bastante eficientes y suelen estimar acertadamente muchos problemas químicos de gran interés. Sin embargo, está descrito que estos métodos se consideran inadecuados para representar situaciones de localización o delocalización de las cargas en sistemas extendidos<sup>22-24</sup>. En consecuencia, en los últimos años muchos autores han estimado el importante papel de los métodos de interacción de configuraciones para el estudio de los estados excitados de grandes sistemas<sup>12,25</sup> (escalas nanométricas).

El método de interacción de configuraciones que considera las excitaciones simples o las monoexcitaciones ha resultado ser una aproximación eficiente y confiable para el estudio de los procesos ópticos colectivos que son característicos de las nanoestructuras<sup>25-27</sup>. Este procedimiento tiene en cuenta los cambios en las interacciones inter-electrónicas durante la

excitación que son necesarios para referir el grado de atadura de las cargas. Estas interacciones se describen en general mediante los valores de las integrales bielectrónicas en el cálculo cuántico, lo que representa una tarea de alta demanda computacional<sup>26,28,29</sup>. Es por ello que como alternativa se han utilizado satisfactoriamente los llamados métodos semiempíricos o aproximados para los sistemas grandes<sup>28</sup>. La ventaja esencial de utilizar estas aproximaciones basadas en los orbitales moleculares radica en poder modelar la función de onda del sistema completo, aún siendo aproximada. De esta manera es posible adquirir una información más completa de los procesos de redistribución de cargas por la excitación electrónica de todo el sistema, en comparación con aquellas obtenidas mediante cualquier aproximación periódica<sup>1</sup>.

Tales métodos aproximados fueron ampliamente utilizados durante las últimas décadas para describir propiedades de moléculas pequeñas y de mediano tamaño<sup>30-32</sup>. Bajo este esquema, también fue desarrollado en el laboratorio de la Habana (Laboratorio de Química Computacional y Teórica, LQCT) el método CNDOL para el cálculo de estados excitados<sup>33</sup>. En la actualidad, dado el avance en la tecnología computacional, todos estos métodos han devenido en una herramienta útil para calcular sistemas poliatómicos cada vez más grandes<sup>3,18,34-37</sup>. Se ha comprobado que son más rápidos, en varios órdenes de magnitud, que cualquier otra alternativa teórica basada en los primeros principios o en la evaluación de la densidad electrónica<sup>38</sup>. A la vez, estos métodos son menos precisos y la sistemática de sus errores es compleja. Es por ello que en la actualidad persiste la necesidad de seguir perfeccionándolos sin comprometer su eficiencia computacional<sup>39</sup>. En este sentido se pueden identificar dos esquemas de desarrollo; por un lado se optimizan constantemente procedimientos de ajustes de parámetros guiados por la necesidad de representación adecuada de una propiedad en cuestión<sup>40,41</sup>, y por otro se intenta establecer mejoras en su formalismo teórico para así lograr una mejor representación de la realidad física que se modela<sup>36,38,42</sup>. Si bien este último esquema de desarrollo puede ser menos directo, dado el alto grado de aproximación, de esta forma se preserva su coherencia teórica al modelar un sistema, permitiendo alcanzar resultados consistentes y confiables para comprender y predecir los fenómenos físicos. Así, el **problema científico** que aborda el presente trabajo es la necesidad de disponer de métodos e instrumentos de modelación computacional cuántica de las propiedades electrónicas de sistemas atómico-moleculares en

las escalas nanométricas que brinden confiabilidad predictiva e interpretativa de los fenómenos que se estudien. Nuestra **hipótesis** se establece al considerar que mediante un tratamiento químico cuántico implementado computacionalmente, con basamentos teóricos bajo aproximaciones consistentes, es posible realizar modelaciones capaces de predecir los estados excitados de un sistema, así como también las propiedades electrónicas relacionadas. El **objeto de estudio** de nuestro trabajo es el método aproximado CNDOL para excitaciones electrónicas de sistemas nanométricos.

El **objetivo general** del trabajo que se presenta radica en lograr versiones y aplicaciones de Hamiltonianos aproximados CNDOL que sean confiables para la predicción de propiedades cuánticas de grandes sistemas poliatómicos, como lo son las excitaciones electrónicas. Nuestra propuesta comprende evaluar la capacidad y confiabilidad del método para el estudio de propiedades de excitaciones electrónicas sin incluir parámetros ajustados “a posteriori”, así como proponer la evaluación de un término que permite describir el grado de atadura de las cargas durante la excitación y aplicar el formalismo a sistemas relacionados con las ciencias de la vida y los materiales. Para ello nos hemos planteado los siguientes **objetivos específicos**:

1. Implementar:
  - a) nuevas combinaciones de Hamiltonianos CNDOL,
  - b) una selección eficiente de términos de la matriz de interacción de configuraciones simples, y
  - c) el cálculo de la contribución de Coulomb e intercambio a la excitación electrónica.
2. Evaluar la confiabilidad y eficiencia en las predicciones de tres Hamiltonianos del método CNDOL a partir de comparar sus resultados con datos experimentales y teóricos reportados y con otros métodos aproximados en un conjunto de moléculas de referencia.
3. Analizar el término de Coulomb e intercambio que contribuye a la energía de transición electrónica para describir el grado de atadura de las cargas durante la excitación de moléculas aisladas y en agregados moleculares.

4. Aplicar los Hamiltonianos CNDOL y los procedimientos desarrollados a casos de sistemas nanométricos relevantes con estructuras macro y supramoleculares como son:

- a) modelos de benceno en diferentes estados físicos y de agregación
- b) fullereno y sus agregados
- c) nanotubos de carbono finitos

así como otras de importancia para la tecnología moderna y los sistemas vivos.

Los resultados obtenidos mediante el cumplimiento de los objetivos propuestos, nos permiten concluir que la principal **novedad científica** del trabajo consiste en presentar al método CNDOL para la modelación confiable de estados excitados y propiedades electrónicas relacionadas de sistemas nanométricos con un costo computacional practicable. Además se propone utilizar el término de la contribución de Coulomb e intercambio a la energía de excitación electrónica como una herramienta útil para estimar el carácter de atadura de los excitones formados en grandes agregados moleculares.

En la actualidad, Cuba se encuentra inmersa en programas avanzados para el desarrollo de materiales que aprovechen la luz solar directa para diversas aplicaciones en beneficio de la economía del país. En este sentido, se propone el método CNDOL como una herramienta valiosa para el diseño de estos materiales y la evaluación de su efectividad. Los resultados obtenidos han sido publicados en tres revistas prestigiosas del campo; *The Journal of Chemical Physics*<sup>36</sup>, *Physical Review B*<sup>43</sup> y *Chemical Physics Letters*<sup>44</sup>. En estos momentos hay otras propuestas enviadas para optar por su publicación. Hasta la fecha, los resultados que se exponen han sido presentados en 8 eventos científicos internacionales.





# **CAPÍTULO 1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA**



## CAPÍTULO 1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

### 1.1. Tratamiento cuántico de sistemas poliatómicos

El estudio de las propiedades de un sistema poliatómico en un estado estacionario a nivel mecánico cuántico usualmente se concentra en resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo<sup>45-48</sup> (ecuación 1.1). Dicha resolución implica expresar el operador Hamiltoniano  $\hat{H}$ , tal que al actuar sobre una función  $\Psi$ , brinde la energía  $E$  del sistema. Una vez resuelta quedará definida la función de onda  $\Psi_{(r, R)}$ , para todas las coordenadas de electrones ( $r$ ) y núcleos ( $R$ ), que contiene toda la información que es posible conocer para un estado, cuya densidad de probabilidad se podrá obtener al multiplicar  $\Psi$  por su conjugada.

$$\hat{H}\Psi_{(r,R)} = E\Psi_{(r,R)} \quad (1.1)$$

El esquema esencial para resolver la ecuación de Schrödinger implica incluir la aproximación Born-Oppenheimer<sup>49</sup> donde se desprecia el acoplamiento entre los movimientos de los electrones y los núcleos. Esto permite solucionar la parte electrónica de esta ecuación considerando la posición de los núcleos como parámetros y así obtener una superficie de energía potencial (SEP) que describa el comportamiento de los electrones para cada situación de los núcleos. Los esfuerzos computacionales se centran entonces en resolver la ecuación de Schrödinger electrónica mediante un Hamiltoniano  $\hat{H}_e$  (ecuación 1.2 representada en unidades atómicas) que describe el movimiento de  $N$  electrones en el campo de  $M$  puntos de cargas nucleares ( $Z$ )<sup>45</sup>. Nótese que la forma abreviada de esta ecuación (término de la derecha), describe como  $h_i$  al término mono-electrónico ya que comprende la energía cinética del electrón junto con su potencial de atracción al núcleo. De esta manera la energía total del sistema  $E$  se obtiene al sumar la energía electrónica  $E_e$  con una constante de repulsión nuclear según indica la ecuación 1.3 dependiente de la geometría del sistema. Los métodos que no utilizan datos de referencia experimental para alcanzar la solución de (ecuación 1.1) se conocen como “*ab initio*”, mientras que el resto de los métodos son considerados semiempíricos o aproximados<sup>48</sup>.

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{A=1}^M -\frac{Z_A}{r_{iA}} \right] + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = \sum_{i=1}^N h_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.2)$$

$$E = E_e + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (1.3)$$

Es conocido que para sistemas multielectrónicos la ecuación (1.1) no tiene solución exacta, dada la imposibilidad de realizar la separación de variables en términos que dependan de más de una coordenada de electrón ( $1/r_{ij}$ ). Así, todos los métodos dentro de la teoría de estructura electrónica requieren considerar de manera aproximada las interacciones entre partículas. La teoría de Hartree-Fock (HF) supone todas las interacciones entre partículas en forma promediada y se ha establecido como el método *ab initio* básico que brinda predicciones aceptables respecto a cualquier otro modelo de partículas independientes<sup>48</sup>. En el método HF, las funciones monoeléctricas  $\chi_i$  son los orbitales de espín y la función de onda total del sistema se escribe convenientemente disponiendo los orbitales en un determinante de Slater. Bajo esta aproximación, se construye un operador mono-electrónico  $\hat{F}_i$  (ecuación 1.4), tal que mediante la solución de la ecuación 1.5 se obtenga el conjunto de orbitales ortonormales  $\{\chi_i\}$  que hagan mínima la energía electrónica del sistema para el estado estacionario en cuestión.

$$\hat{F}_i = h_i + \sum_{j=1}^N (J_j - K_j) \quad (1.4)$$

$$\hat{F}_i \chi_i = \varepsilon_i \chi_i \quad (1.5)$$

En la ecuación 1.4,  $J$  y  $K$  representan los operadores de Coulomb e intercambio, respectivamente. El primero de ellos brinda el potencial de interacción de un electrón con la nube promedio del resto de electrones del sistema. El operador  $K$  expresa la energía de intercambio electrónico que aparece inevitablemente gracias a la antisimetría de la función de onda. La solución de la ecuación 1.5 requiere de un proceso iterativo que se inicia seleccionando un conjunto  $\{\chi_i\}$  arbitrario de partida que se va perfeccionando en la medida en que se logren valores mínimos para  $\{\varepsilon_i\}$ . Este procedimiento se denomina también como de campo auto-consistente o SCF (según sus siglas en inglés). El proceso de optimización

del conjunto de funciones  $\{\chi_i\}$  se alcanza mediante una integración variacional en la cual se van ajustando algunos parámetros involucrados (parámetros variacionales). Según el teorema de las variaciones, aplicado en HF y en muchos métodos teóricos, el valor esperado de un Hamiltoniano para una función de onda arbitraria bien comportada será siempre mayor que el valor propio de menor energía correspondiente al mismo estado de la función exacta desconocida<sup>45</sup>. De esta manera el procedimiento auto-consistente en HF permite obtener el conjunto de valores propios o auto-valores  $\{\varepsilon_i\}$  que representan las menores energías correspondientes del conjunto optimizado de funciones propias  $\{\chi_i\}$  dentro de la aproximación. De acuerdo con el teorema de Koopman<sup>45,46</sup> para los orbitales  $\chi_i$  ocupados los auto-valores se relacionan con la energía de ionización, mientras que los  $\varepsilon_i$  correspondientes a  $\chi_i$  desocupados están relacionados con su electro afinidad.

Dentro de la teoría de orbitales moleculares (TOM), las funciones de onda  $\chi_i$  (orbital molecular, OM) son expandidas (ecuación 1.6) empleando un conjunto conocido de funciones de base  $\{\phi_\mu\}$  asociadas a cada centro atómico (orbital atómico, OA)<sup>46</sup>. Los términos  $c_{i\mu}$  representan los coeficientes de la expansión de los  $k$  orbitales. Estos OAs se conocen como funciones de Slater (orbitales tipo Slater, STO según sus siglas en inglés) si corresponden a funciones exponenciales ( $\sim e^{-\zeta r}$ ) simulando a las obtenidas como solución exacta del átomo de hidrógeno. De esta manera la base queda especificada solo con el exponente  $\zeta$  de cada tipo de orbital. Cuando se utiliza una función por cada orbital atómico se conoce como base mínima. Mientras que si se utilizan dos o tres funciones por cada orbital atómico se conocen como bases doble o triple  $\zeta$ , respectivamente. El uso de bases de valencia desdoblada, implica tomar una base mínima para los orbitales atómicos de los electrones internos y una base doble, triple o de otro orden, para los orbitales que describen los electrones de valencia. Las funciones STO si bien representan adecuadamente la densidad electrónica alrededor del centro atómico, complican la evaluación de las integrales del tratamiento. Este último aspecto se soluciona en la mayoría de los cálculos utilizando funciones ( $\sim e^{-\alpha r^2}$ ) tipo Gaussianas (orbitales tipo Gaussianas, GTO), a pesar de que se requiere un mayor número de estas para una buena representación del fenómeno físico.

$$\chi_i = \sum_{\mu=1}^k c_{i\mu} \phi_\mu \quad (1.6)$$

La combinación lineal de gaussianas, hasta semejar una función tipo STO o reproducir datos precisos de cálculos atómicos, forma las llamadas gaussianas contraídas. Estas a su vez se pueden mejorar adicionando funciones de polarización que corresponderían a orbitales superiores aunque no estén ocupados y las llamadas difusas correspondientes a información redundante con respecto a la base mínima. Las bases más comunes son las designadas por Pople que están ajustadas para representar STO. De esta forma el número de gaussianas contraídas indica el desdoblamiento de la base. Así, una base descrita como 6-311++G\*\* serviría para indicar una base de valencia desdoblada triple  $\zeta$  (expresadas por la sucesión 311), con funciones difusas (expresadas por los signos +) y de polarización (expresadas por los \*). También se utilizan comúnmente las funciones de Dunning que han sido ajustadas por cálculos más precisos<sup>46</sup>.

Cuando los OM's se expanden según 1.6, el problema de auto-valores de HF (ecuación 1.5) puede escribirse en forma matricial (ecuación 1.7), donde los elementos de matriz de Fock corresponden a las integrales de los operadores mono y bi-electrónicos sobre las funciones de base  $\phi_\mu$ , multiplicadas por los elementos de matriz densidad  $P_{\mu\nu}$ , según la ecuación 1.8. A partir de este momento utilizaremos la notación  $\mu$  o  $\nu$ , para representar las funciones de base en los elementos de matriz de Fock ( $F_{\mu\nu}$ ). Los elementos de matriz  $S$  corresponden a la integral de superposición entre las funciones de base y  $C$  representa la matriz de los coeficientes. La matriz densidad (ecuación 1.8), se obtiene para el conjunto de OM's ocupados, siendo  $n$  el número de ocupación.

$$FC = SC\varepsilon, \text{ donde } F_{\mu\nu} = \langle \mu | \hat{F} | \nu \rangle \text{ y } S_{\mu\nu} = \langle \mu | \nu \rangle \quad (1.7)$$

$$P_{\lambda\sigma} = \sum_{j=1}^{occ} n_j c_{\lambda j} c_{\sigma j} \quad (1.8)$$

El desarrollo de la expresión de  $F_{\mu\nu}$  genera las integrales bielectrónicas  $\langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle$  cuyas evaluaciones regulan el costo computacional de los métodos. Así, los elementos de matriz  $F_{\mu\nu}$  pueden ser evaluados según la ecuación 1.9, donde el conjunto de coeficientes  $\{c\}$  se utilizan como parámetros variacionales. La energía total de un cálculo HF se obtiene entonces iterativamente al diagonalizar la matriz de Fock ( $F_{\mu\nu}$ ).

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda}^k \sum_{\sigma}^k P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu | \lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda | \nu\sigma)] \quad (1.9)$$

El formalismo HF se considera “restringido” (RHF, según sus siglas en inglés) al considerar los OM's pareados. Entonces cada par de electrones puede describirse con la misma función espacial sin tener en cuenta la componente de espín. Este esquema simple RHF es el usual para moléculas de capas cerradas y el formalismo correspondiente a lo antes expuesto se conoce como las ecuaciones de Hartree-Fock-Roothaan<sup>50</sup>. Sin embargo, la necesidad de explicar una única ocupación por orbital o electrón desapareado en sistemas como los radicales libres, requiere utilizar formalismos “no-restringidos” (UHF, según sus siglas en inglés). En el presente trabajo se utiliza solo el formalismo restringido.

El modelo HF es el punto de partida para tratamientos más aproximados o más exactos de la química cuántica<sup>48</sup>. Los tradicionalmente llamados métodos semiempíricos son esencialmente derivados de HF donde se desechan todas las integrales correspondientes a más de dos centros atómicos en la construcción de los elementos de  $F_{\mu\nu}$ . En estos casos, los inconvenientes de tal aproximación en el formalismo pueden ser tolerados, en alguna medida, al sustituir las integrales restantes por ecuaciones empíricas que representen el hecho físico que se modela. Los desarrollos se han dirigido fundamentalmente en dos vertientes, una donde los métodos se ajustan explícitamente para reproducir datos experimentales y otras, en ocasiones mezcladas, donde se incorporan fundamentos teóricos en el formalismo haciendo estos métodos conceptualmente superiores<sup>39,48</sup>. Así se han logrado aproximaciones cuánticas que son computacionalmente eficientes, pero los resultados deben examinarse cuidadosamente en cada caso<sup>39</sup>, especialmente en aquellos donde el sistema en estudio se encuentre fuera del límite de lo ajustado por el método. En la sección siguiente describiremos más detalles sobre estos procedimientos.

Por otro lado, el basamento HF implica tener en cuenta solo una parte de la correlación electrónica al considerar las interacciones entre partículas como un efecto promedio. Es de destacar que si la base es suficientemente grande, el formalismo HF es capaz de contener el 99 % de la energía total del sistema. Sin embargo, es conocido que el 1 % restante muchas veces decide para describir una propiedad química en cuestión<sup>45,48</sup>. Es por ello que a partir del determinante HF es posible lograr resultados más precisos y sistemáticamente acercarse

a la solución exacta incluyendo más determinantes o funciones de referencia del sistema completo en la función de onda del sistema. De esta forma los métodos *ab initio* multi-determinantes o multi-configuracionales que consideran la energía de correlación se conocen como métodos post-HF<sup>48</sup>.

Los métodos post-HF se diferencian en la manera en la que estiman la participación en la función de onda total del sistema de un determinante que sea diferente de la referencia de la solución HF del estado de menor energía o fundamental. Entre los más comunes están el de interacción de configuraciones (CI, según sus siglas en inglés), el método perturbativo de Moller Plesset (MPn) y el método de cúmulos acoplados (coupled clusters o CC). A continuación comentaremos las características fundamentales de los métodos MPn y CC, para luego dedicarle una sección a los métodos CI por su importancia para el trabajo que se expone.

Los métodos perturbativos o MPn se utilizan para adicionar correcciones a las soluciones de la aproximación de partículas independientes<sup>46,48</sup>. La teoría perturbacional se basa en considerar que el problema a tratar difiera ligeramente de otro problema de solución posible, ya sea de manera exacta o aproximada. Así, el Hamiltoniano resultante corresponde a la suma del operador con solución conocida ( $H_0$ ) y el de una perturbación ( $H'$ ). Estos métodos se utilizan fundamentalmente para estimar la energía de correlación. En tal caso, para el operador no perturbado o conocido se escoge la suma de todos los operadores de Fock y el método se nombra Moller Plesset. La suma de los operadores de Fock considera dos veces la repulsión inter-electrónica promedio  $\langle V_{ee} \rangle$ , según la ecuación 1.10. Esto hace que la perturbación  $H'$  difiera apreciablemente de la solución conocida y la selección no sea completamente consistente, según la ecuación 1.11. Sin embargo, se cumple que el  $H_0$  brinda la solución conocida y se genera un procedimiento dependiente del tamaño del sistema<sup>46</sup>.

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \hat{F}_i = \sum_{i=1}^N \left[ h_i + \sum_{j=1}^N (J_j - K_j) \right] = \sum_{i=1}^N h_i + 2\langle V_{ee} \rangle \quad (1.10)$$

$$\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}_0 = V_{ee} - 2\langle V_{ee} \rangle \quad (1.11)$$



Las correcciones a la energía se expresan en términos de los elementos de matriz de  $H'$  sobre la función de onda no perturbada que forma el conjunto de OMs de HF  $\{\chi_i\}$ . Así, la energía no perturbada será la suma de las energías de los OMs y la corrección de primer orden corresponde a la energía HF. De esta manera, la primera corrección a la energía HF es la segunda corrección a la energía según esta teoría ( $E_2 = MP_2$ ). Las correcciones de orden superior se expresan como  $MP_n$ , siendo  $n$  el orden de la corrección. El método  $MP_2$  es el de menor costo computacional ya que solo requiere evaluar las integrales de dos OMs ocupados ( $a$  y  $b$ ) y dos desocupados o virtuales ( $r$  y  $s$ ), según la ecuación 1.12. Este método recupera una alta proporción de la energía de correlación y es el más utilizado con tal fin. Sin embargo, los métodos  $MP_n$  sufren la principal desventaja de los métodos no variacionales, ya que si la función de referencia HF no se describe adecuadamente, la convergencia de estos métodos tiende a ser pobre e incluso artificiosa. Además, la estimación de las propiedades por estos métodos  $MP_n$  oscila en dependencia del orden  $n$ , por lo que muchas veces no es posible garantizar cuál orden brinde los mejores resultados<sup>45,46</sup>.

$$E_{(MP_2)} = \sum_{a<b}^{occ} \sum_{r<s}^{virt} \frac{[\langle ab|rs\rangle - \langle ab|sr\rangle]^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s} \quad (1.12)$$

El método de cúmulos acoplados o CC, es otro método que puede considerarse como perturbacional y que se basa en usar todas las correcciones o excitaciones (simples, dobles, triples y más) de un orden dado para modificar o mejorar la función de onda de referencia<sup>47,48</sup>. Así, la función de onda del sistema se expresa en términos de una exponencial del operador de excitación  $T_i$  (ecuación 1.13), capaz de generar todas las posibles excitaciones de los  $i$  electrones de la función de referencia HF ( $\Psi_0$ ).

$$\Psi = e^T \Psi_0 = \left(1 + T_1 + \left(T_2 + \frac{1}{2}T_1^2\right) + \left(T_3 + T_2T_1 + \frac{1}{6}T_1^3\right) + \dots\right) \Psi_0 \quad (1.13)$$

Si se incluyen todos los operadores posibles  $T_i$  el tratamiento implicaría considerar muchos determinantes excitados y el método solo sería aplicable a sistemas moleculares muy pequeños. Por esta razón, es necesario truncar la serie del operador de excitaciones a casos simples (CCS), dobles (CCD), simples y dobles (CCSD) y así sucesivamente en la medida que el costo computacional lo permita. Como se representa en la ecuación 1.13, las series

truncadas no implican necesariamente desechar las contribuciones de excitaciones superiores. Así, por ejemplo, al realizar un cálculo CCSD, la función no contiene el operador  $T_3$ , pero en ella quedarán contenidas las triples excitaciones formadas por los términos de órdenes inferiores  $T_2T_1$  y  $T_1^3$ . De esta manera el método garantiza correspondencia con el tamaño del sistema y puede brindar resultados con alta precisión. El primer nivel de aproximación de CC para mejorar la energía HF es el CCD. Las ecuaciones de CC pueden resolverse variacionalmente, pero este tipo de optimización es tan costosa que es impracticable hasta para moléculas de mediano tamaño.

Los métodos CCD y CCSD, son equivalentes en precisión a los MP4. Para disminuir el costo computacional de esquemas superiores a CCSD, se evalúan perturbacionalmente las contribuciones a excitaciones superiores. Así, se han desarrollado las variantes híbridas como el método CCSD(T) que se utiliza muchas veces como referencia en sistemas pequeños en ausencia de datos experimentales. En esta misma dirección, se han definido dos métodos intermedios de CC<sup>48</sup> (CC2 y CC3) que son útiles para el cálculo de propiedades moleculares estimadas como una respuesta a perturbaciones de la energía del sistema del tipo de la interacción con radiaciones electromagnéticas. El CC2<sup>15,48</sup> es una aproximación de CCSD donde las contribuciones de dobles excitaciones se aproximan mediante un tratamiento similar a MP2. De manera similar, la variante CC3<sup>15,48</sup> es entonces una aproximación de CCSDT, donde las contribuciones de las triples excitaciones se aproximan a variantes MPn y se consideran todas las excitaciones simples y dobles.

### **1.1.1. Métodos de Interacción de Configuraciones**

El método de interacción de configuraciones (CI), al igual que el método HF, se basa en el principio variacional<sup>45</sup>. Así, mientras más flexible se haga la función de onda, mejor será el resultado de energía. En este caso la función de partida o función de prueba se escribe como una combinación lineal de determinantes excitados de Slater según la ecuación 1.14. Nótese que para este método el conjunto de OMs  $\{\chi_i\}$  que forman el determinante HF no cambia durante el cálculo. De manera semejante a la evaluación del operador de excitación en CC, cada determinante excitado se obtiene al promover electrones sucesivamente desde OMs ocupados ( $a, b, c, \dots$ ) hasta desocupados ( $r, s, t, \dots$ ), formando así determinantes

mono, bi, tri, tetra-excitados y todos los posibles si se considera la expansión completa de la función. A este último caso se le conoce como CI completa (Full-CI, según sus siglas en inglés). Al ser el conjunto  $\{\chi_i\}$  necesariamente finito, la solución entonces será exacta solo dentro del subespacio de este conjunto. Mediante los coeficientes  $\{a\}$  se optimiza la función variacionalmente hasta alcanzar un mínimo en la energía total del sistema.

$$\Psi = a_0 \Phi_0^{HF} + \sum_{ar} a_a^r \Phi_a^r + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} a_{ab}^{rs} \Phi_{ab}^{rs} + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} a_{abc}^{rst} \Phi_{abc}^{rst} + \sum_{\substack{a<b<c<d \\ r<s<t<u}} a_{abcd}^{rstu} \Phi_{abcd}^{rstu} + \dots \quad (1.14)$$

De manera similar a lo descrito para HF, la representación matricial de la matriz de CI (ecuación 1.15) permite su diagonalización y los auto-valores encontrados corresponden a la energía de los estados del sistema. El primer auto-valor es la energía del estado base del sistema, mientras que los siguientes representan sucesivamente sus estados excitados. Los auto-vectores contenidos en la matriz  $A$  representan la contribución de cada determinante a la función del estado que se calcule. A pesar de que en una expansión Full-CI muchos de los elementos de matriz  $H$  quedan anulados, este procedimiento es impracticable para muchas moléculas pequeñas incluso utilizando un conjunto mínimo de bases atómicas<sup>45,48</sup>.

$$HA = \varepsilon A \quad (1.15)$$

Los métodos de CI truncados son la alternativa posible para considerar la energía de correlación dentro de este formalismo<sup>48</sup>. El procedimiento sistemático implica ahora interrumpir la expansión descrita en la ecuación 1.14. De acuerdo con el Teorema de Brillouin<sup>45</sup> los determinantes que incluyen solo excitaciones simples presentan elementos de matriz nulos respecto al determinante HF de partida. Por ello el procedimiento truncado de CI simples (CIS) no puede afectar la energía de correlación del sistema en el estado base. Sin embargo, como se expondrá en las siguientes secciones, el método CIS si permite describir los cambios en la función de onda producto de una perturbación y así determinar propiedades moleculares relacionadas con la redistribución de las cargas<sup>51</sup>. Es conocido que los determinantes de dobles excitaciones aportan las mayores contribuciones a la energía de correlación dentro de la expansión CI<sup>45</sup>. Así, un procedimiento truncado que incluya solo este tipo de excitaciones, CI dobles (CID), optimiza la energía total del sistema. Los determinantes de dobles excitaciones sí tienen elementos de matriz diferentes de cero

respecto a las excitaciones simples, triples y cuádruples. Es por ello que también se utilizan los procedimientos CISDT, CI con simples, dobles y triples y CISDTQ, cuando además se adicionan las contribuciones de cuádruples (Q) excitaciones<sup>45</sup>.

Es demostrable que a medida que aumenta el tamaño del sistema, los métodos CI truncados recogen una menor contribución relativa a la energía de correlación. La causa de este fenómeno es que a diferencia de los tratamientos truncados de CC, en CI no participan de forma alguna las contribuciones de excitaciones del orden del determinante excitado no considerado ni las superiores. Es por ello que a los métodos de CI se les considera como no correspondientes con el tamaño y esto puede limitar su eficiencia para sistemas grandes. Además, la energía obtenida por un mismo método CI truncado para un sistema de moléculas separadas infinitamente es diferente a la suma de las energías de cada molécula independiente. Este efecto de inconsistencia con el tamaño de los métodos CI truncados, hace que la energía deba ser corregida al calcular interacciones moleculares<sup>45</sup>. Es importante señalar que se han desarrollado algoritmos iterativos para extraer solo un determinado número de auto-valores y auto-vectores de matrices de CI grandes, en lugar de realizar la diagonalización completa de la matriz que los extrae todos<sup>48</sup>. Estas variantes son conocidas como algoritmos de CI directos y ha permitido abordar sistemas de mayor tamaño. No debe confundirse la denominación de algoritmos CI directos con los llamados algoritmos “directos” del proceso SCF, aunque el sentido de ambos permite hacer cálculos eficientes de grandes sistemas. En el caso de CI se trata puramente de un esquema o algoritmo de programación para reducir el tiempo de cálculo y en el caso de los procedimientos directos SCF se trata de un método de utilización de los recursos de memoria de la computadora donde las integrales entre los OAs no se almacenan en el disco físico y solo se calculan en el momento requerido dentro del proceso auto-consistente<sup>48</sup>.

Finalmente, al realizar un balance entre el costo computacional y la precisión en los resultados alcanzados por los métodos basados en una referencia simple o de un solo determinante que hemos descritos hasta el momento se ha propuesto el orden: HF << MP2 < CISD < CCSD < MP4 < CCSD(T)<sup>46</sup>.

Puede resultar también conveniente optimizar variacionalmente los OMs con los que se construyen los determinantes en el procedimiento CI<sup>45</sup>. Así, los parámetros variacionales

serán simultáneamente los conjuntos  $\{c_i\}$  y  $\{a\}$  de las expansiones expuestas en las ecuaciones 1.6 y 1.14, respectivamente. Los métodos que utilizan este esquema son conocidos como multi-configuracionales y se designan como MC-SCF. Si bien el algoritmo es costoso, aún para métodos de CI truncados, y no se utilizan para calcular fracciones grandes de energía de correlación, los métodos MC-SCF permiten adicionar mayor flexibilidad a la función de onda necesaria para describir degeneraciones cercanas. Por ello, el tratamiento multi-configuracional suele ser utilizado con éxito para tratar rupturas de enlaces moleculares y las transiciones entre estados electrónicos excitados que incluyen los fenómenos fotoquímicos<sup>52</sup>. Los métodos MC-SCF no son procedimientos de “caja negra”, ya que requieren hacer una selección previa de las configuraciones a añadir según la propiedad que se desee estimar<sup>48</sup>. Usualmente se selecciona un “espacio activo” de orbitales simétricamente distribuidos alrededor de los orbitales fronteras entre niveles ocupados y desocupados, y con ellos se realizan procedimientos de Full-CI o CI truncados. Así se describen los métodos CAS-SCF, cuando el espacio activo es tratado con Full-CI, y RAS-SCF, para espacios activos restringidos a tratamientos truncados de CI<sup>48</sup>.

Más aún, si cada determinante con coeficientes optimizados de los OMs obtenidos mediante un tratamiento MC-SCF se considera como una referencia para generar una expansión de CI, el tratamiento es considerado multi-referencial y se conoce como MR-CI (según sus siglas en inglés)<sup>48</sup>. Estos procedimientos se resumen en dos pasos fundamentales, uno al calcular la función de onda multi-configuracional (MC-SCF) y otro el siguiente tratamiento de CI de cada determinante. Así se describe, por ejemplo, el método CASSCF/MRCI. Sin embargo, también es posible una vez descrita la función de onda CAS-SCF, utilizarla como función de onda no perturbada en el tratamiento de la teoría de perturbaciones y así obtener la corrección a la energía de segundo orden. De esta manera se describe el método conocido como CASPT2, como una generalización de los métodos MPn<sup>48</sup>. Si bien el tratamiento no es estrictamente MR-CI, la calidad de los resultados es comparable con la de estos métodos y requieren un menor costo computacional.

### **1.1.2. Métodos aproximados basados en la teoría de Hartree-Fock**

Los métodos aproximados o comúnmente llamados semiempíricos que están basados en la teoría HF fueron ampliamente utilizados durante las últimas décadas para describir propiedades moleculares. Existen varios libros<sup>47,48,53,54</sup> y resúmenes<sup>32,55-59</sup> que describen los fundamentos de estas teorías, siempre basados en las simplificaciones a partir del esquema *ab initio*. Como se mencionó anteriormente, la filosofía general para disminuir el costo computacional se basa en desechar algunas integrales que pueden tener una reducida importancia en el valor final de la energía y compensar las deficiencias que esto implica considerando parámetros y funciones empíricas. Esta estrategia solo es válida si el modelo aproximado considera el sentido físico esencial del fenómeno a modelar, una vez incluidos y/o ajustados los parámetros que reproducen datos experimentales o teóricos de un mayor nivel de teoría. Si bien en las últimas décadas la mayoría de los métodos *ab initio* descritos previamente han podido utilizarse con éxito en muchos y disímiles campos dado el avance en la tecnología computacional, los métodos semiempíricos siguen siendo una herramienta útil y rápida para estimar hasta cuantitativamente un gran número de propiedades. Estos han sido particularmente útiles para correlacionar grandes conjuntos de datos experimentales y teóricos, para abordar un problema inicialmente y decidir un modelo adecuado y pequeño a tratar con un mayor nivel de teoría y para establecer tendencias de propiedades en grupos de moléculas o sistemas de escalas crecientes en tamaño. Estos dos últimos ejemplos de aplicaciones han resultado ser soluciones únicas para sistemas que por su complejidad no pueden ser abordados cuánticamente mediante ninguna otra alternativa.

Se ha comprobado que los métodos aproximados son más rápidos, en varios órdenes de magnitud, que cualquier otro método *ab initio* y los métodos basados en la densidad electrónica<sup>38,39</sup>. Sin embargo, también son menos precisos y sus errores tienden a ser menos sistemáticos, y por tanto más difíciles de corregir que los métodos *ab initio*. Es por ello que en la actualidad persiste la necesidad de seguir perfeccionando estos métodos sin comprometer su eficiencia computacional. En este sentido los trabajos se han motivado con diferentes filosofías. Por un lado se han logrado establecer algoritmos numéricos eficientes de parametrizaciones “a posteriori” para reproducir muchos datos de referencia de una propiedad<sup>60-62</sup>. Todos los métodos aproximados evalúan los elementos de matriz de Fock mediante parámetros usualmente relacionados con propiedades atómicas obtenidas experimentalmente. Sin embargo, la parametrización “a posteriori” implica ajustar tales

parámetros más allá de su origen experimental y evaluarlos empíricamente incluso usando “fuerza bruta” (sic)<sup>62</sup> para obtener los mejores resultados de cálculos finales en moléculas de prueba. Los métodos así desarrollados reproducen adecuadamente la propiedad en cuestión, pero los resultados dependen fuertemente de la calidad del ajuste de los parámetros y del conjunto de moléculas de prueba seleccionado<sup>39</sup>. En el otro sentido se incorporan correcciones teóricas que brindan mayor consistencia al basamento inicial de los métodos y en algunos casos estas se ajustan adicionalmente mediante algún esquema de parametrización<sup>30,42,63</sup>. Dada la variedad de implementaciones, en lo adelante preferimos referir estos métodos según la tendencia en la filosofía de su perfeccionamiento. Así, nombraremos como “semiempíricos” únicamente a aquellos métodos que se ajustan continuamente “a posteriori” para reproducir una propiedad y en general consideraremos como métodos “aproximados” aquellos que basan su desarrollo en correcciones al formalismo que los guía. Es importante destacar que en la actualidad se continúan incorporando a cualesquiera de estos métodos nuevos algoritmos para aprovechar los avances de las arquitecturas modernas de los procesadores. De esta forma se puede y podrá siempre continuar explorando sistemas cada vez más grandes<sup>39</sup>.

Todos los métodos aproximados establecidos se pueden generalizar mediante cuatro aspectos formales. En primer lugar, todos consideran explícitamente solo a los electrones de valencia de cada átomo participante. Los electrones de las capas internas se consideran, o modificando la carga del núcleo dando una carga resultante (carga del *core*,  $Z'_{\text{core}}$ ), o introduciendo funciones que modelan la repulsión entre este *core* y el resto de los electrones. Hasta el momento, en todos los métodos, las funciones de bases atómicas son implícitas, y si fuera necesario explicitarlas se toman como bases mínimas del tipo STO. Finalmente, en todos los casos se niega la superposición diferencial (ZDO, según sus siglas en inglés). Esta última consideración hace que se desprecien todos los productos escalares entre dos funciones de base en diferentes átomos que se evalúen con las coordenadas de un mismo electrón.

A partir de estas consideraciones, también se desprenden consecuencias comunes a todos los métodos. La matriz de recubrimiento o superposición con elementos  $S_{\mu\nu}$  (ecuación 1.7) se hace unidad según se representa en la ecuación 1.16; se anulan todas las integrales

mono-electrónicas ( $H_{\mu\nu}$ , ecuación 1.9) que involucran tres centros y se anulan todas las integrales bielectrónicas ( $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ , ecuación 1.9) que involucran tres y cuatro centros, las que se reescriben según la ecuación 1.17. De esta forma quedan transformados los elementos de matriz de Fock descritos previamente en la ecuación 1.9.

$$S_{\mu\nu} = \langle \mu | \nu \rangle = \delta_{\mu\nu} \delta_{AB} \quad (1.16)$$

$$(\mu\nu | \lambda\sigma) = \delta_{\mu\nu} \delta_{\lambda\sigma} (\mu\mu | \lambda\lambda) \quad (1.17)$$

Bajo estas consideraciones se describen tres niveles fundamentales de aproximaciones:

-NDDO (*Neglect of Diatomic Differential Overlap*): Aproximación básica que utiliza el resto de las integrales mono y bicéntricas<sup>64</sup>. Es considerada la aproximación mejor fundamentada ya que estima adecuadamente las distribuciones de carga en las integrales bicéntricas<sup>39</sup>. A partir de esta aproximación se describen los métodos MNDO (*Modified Neglect of Differential Overlap*), para los cuales las integrales son parametrizadas en términos de variables atómicas que dependen solamente de la naturaleza del átomo involucrado<sup>32</sup>. Los métodos MNDO, y sus desarrollos MND0C<sup>65</sup>, AM1<sup>62</sup>, PM3<sup>31,66</sup> y la reciente implementación PM6<sup>60</sup>, han sido los más utilizados para describir superficies de energía potencial cuánticas del estado base. Todos estos se han caracterizado fundamentalmente por mejorarse dentro del conjunto de moléculas seleccionado con datos de referencia para realizar las parametrizaciones “a posteriori”, fundamentalmente del estado base. Esta puede ser una de las razones por las cuales no han brindado resultados satisfactorios para el cálculo de estados excitados moleculares mediante la metodología CIS<sup>38</sup>. En los últimos años se ha perfeccionado el basamento NDDO a partir de adicionar términos tri-céntricos para corregir las integrales de resonancia y considerar potenciales efectivos del core (pseudo-potenciales) para reproducir adecuadamente las interacciones repulsivas entre el core y los electrones de valencia<sup>42,67</sup>. Estos métodos se conocen como corregidos por ortogonalización (OM<sub>x</sub>, según sus siglas en inglés) y se consideran como nuevas tendencias en el desarrollo de los métodos aproximados. Si bien las variantes implementadas OM<sub>1</sub>, OM<sub>2</sub> y OM<sub>3</sub>, incluyen parámetros optimizados para reproducir



propiedades del estado base, este desarrollo teórico influye también en la energía de los orbitales virtuales y permite su posible aplicación en estados excitados<sup>38</sup>.

-INDO (*Intermediate Neglect of Differential Overlap*): Esta aproximación desecha todas las integrales bicéntricas que no sean de naturaleza coulombica. Además, para que el modelo preserve la invarianza rotacional, muchas de las integrales se hacen independientes del tipo de orbital que involucra. Las implementaciones más extendidas han sido ajustadas específicamente para reproducir datos espectroscópicos mediante CIS, y se conocen como INDO/S<sup>68</sup> e INDO/S2<sup>69</sup>.

-CNDO (*Complete Neglect of Differential Overlap*) Esta aproximación solo considera las integrales bielectrónicas de naturaleza coulombica que correspondan a uno y dos centros. Al igual que en INDO, las integrales mono y bi-electrónicas son independientes del tipo de orbital<sup>55,56</sup>. Se definieron dos formas de evaluar los elementos de matriz que condujeron a las variantes CNDO/1<sup>56</sup> y CNDO/2<sup>57</sup>. La opción CNDO/2 se propuso como corrección a CNDO/1 al evaluar el potencial de interacción electrón-core mediante las integrales de repulsión electrónica y relaciona los elementos de matriz atómicos con la electronegatividad de Mulliken<sup>70</sup>. Sin embargo, CNDO/2 describe deficientemente muchas propiedades moleculares, pero los motivos de su inconsistencia podrían estar relacionados también con la parametrización “a posteriori” realizada<sup>54</sup>. Las implementaciones de esta metodología dieron inicio a los métodos aproximados para describir estados excitados. Un método pionero, que alguna forma es el antecedente directo de todos los procedimientos ZDO, es el conocido como PPP<sup>71,72</sup> que continúa utilizándose por su sencillez y confiabilidad para la descripción de moléculas conjugadas planas<sup>73</sup>. Este se podría considerar como un caso particular de CNDO donde solo se tratan los electrones  $\pi$ . Posteriormente y como producto de los anteriores, el método CNDO/S trata explícitamente todos los electrones de valencia y fue el primero, bajo este formalismo, que introduce un procedimiento CIS para describir de manera aceptada propiedades espectroscópicas<sup>74,75</sup>.

### 1.1.3. Aproximación CNDOL

El método aproximado CNDOL<sup>33</sup>, surge como un perfeccionamiento de los métodos PPP y CNDO/S, a partir de los resultados obtenidos en la aplicación de los mismos con fines

espectroscópicos. La diferencia fundamental con respecto a la formulación de los elementos de matriz de Fock en CNDO, es que en CNDOL se distinguen los orbitales de base según su número cuántico azimutal ( $l$ ) y de aquí se deriva la última letra del nombre. Es también distintivo, que el método evalúa todos sus parámetros “a priori” requiriendo solamente como datos de entrada los exponentes de Slater ( $\zeta$ ), los potenciales de ionización del estado de valencia de cada tipo de orbital atómico ( $I_\mu$ ) y las correspondientes electroafinidades ( $A_\mu$ ). La filosofía que se sigue es preservar la coherencia teórica en su desarrollo, de forma tal que permita entender y predecir fenómenos físicos relacionados con las excitaciones electrónicas en sistemas poliatómicos. El método, bajo la metodología CIS, ha brindado energías de excitaciones electrónicas y probabilidades de transición comparables con datos experimentales<sup>33,76-78</sup>. El procedimiento así, proporciona resultados teóricamente consistentes en sistemas poliatómicos relativamente grandes<sup>35-37,79</sup>.

El formalismo del método CNDOL puede resumirse a partir de los cambios en la expresión de los elementos de matriz de Fock (ecuación 1.9), una vez aplicada la aproximación CNDO<sup>55,56</sup> según se muestra en las ecuaciones 1.18 y 1.19. Nótese que para una descripción más detallada, se han expresado los elementos diagonales y no diagonales, respectivamente. A partir de CNDO:

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \gamma_{AA} + \sum_B P_{BB} \gamma_{AB}, \quad (\mu \in A) \quad \text{y} \quad P_{BB} = \sum_{\lambda}^B P_{\lambda\lambda}, \quad (1.18)$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{AB} \quad (1.19)$$

y todas las integrales bielectrónicas dependen solo de la naturaleza del átomo A y B según:

$$(\mu\mu | \lambda\lambda) = \gamma_{AB}, \quad \text{para todo } (\mu \in A) \quad \text{y} \quad (\lambda \in B). \quad (1.20)$$

Así, los correspondientes elementos de matriz para el formalismo CNDOL<sup>33</sup> se describen como:

$$F_{\mu\mu}^{CNDOL} = H_{\mu\mu} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \gamma_{AA}^{ll} + \sum_B (P_{BB}^l \gamma_{AB}^{ll} + P_{BB}^k \gamma_{AB}^{lk}), \quad (\mu \in A) \quad \text{, donde} \quad (1.21)$$

$$F_{\mu\nu}^{CNDOL} = H_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{AB}^{lk}, \text{ donde } (\mu \in A) \text{ y } (\nu \in B) \quad (1.22)$$

donde “ $l$ ” puede entenderse como orbitales tipo “ $ss$ ” o “ $pp$ ” y “ $lk$ ” como “ $sp$ ” o “ $ps$ ”;  $P_{\mu\mu}$  representa el elemento de matriz densidad del OA  $\mu$  en el centro A;  $P_{AA}^l$  corresponde a la suma de todos los  $p_{\mu\mu}$  que tengan el mismo número cuántico azimutal “ $l$ ” en el centro A y estos modifican las correspondientes integrales de repulsión bi-electrónicas ( $\gamma^{ll}$  y  $\gamma^{lk}$ ).

Los elementos de matriz mono-electrónicos, diagonales ( $H_{\mu\mu}$ ) y no diagonales ( $H_{\mu\nu}$ ), se expresan en CNDO según:

$$H_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - \sum_{B \neq A} V_{AB}, \quad H_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu} = \beta_{AB}^0 S_{\mu\nu} \quad (1.23)$$

Es de destacar que los elementos no diagonales ( $H_{\mu\nu}$ ) no se desechan en esta aproximación dado que representan la capacidad de formarse el enlace entre OA que se superpongan. En tal caso, se refieren comúnmente como la integral de resonancia ( $\beta_{\mu\nu}$ ), la cual se describe, en los formalismos aproximados proporcional a la integral de superposición ( $S_{\mu\nu}$ ) mediante una constante que depende de los átomos involucrados ( $\beta_{AB}^0$ ). Los términos atómicos ( $U_{\mu\mu}$ ) se evalúan de manera diferente según la aproximación CNDO/1<sup>56</sup> y CNDO/2<sup>57</sup>,

$$U_{\mu\mu}^{CNDO/1} = -I_{\mu} + (Z_A - 1)\gamma_{AA} \quad \text{y} \quad U_{\mu\mu}^{CNDO/2} = -\frac{1}{2}(I_{\mu} + A_{\mu}) - (Z_A - \frac{1}{2})\gamma_{AA} \quad (1.24)$$

donde  $I_{\mu}$  y  $A_{\mu}$  representan potenciales de ionización y electroafinidades atómicas y  $Z$  corresponde a la carga efectiva del *core*.

El potencial de atracción electrón-*core* ( $V_{AB}$ ), en CNDOL se describe a partir de la correspondiente parametrización CNDO/2, donde  $V_{AB} = Z_B \gamma_{AB}$ . Sin embargo, en la transformación CNDOL este término puede representarse de dos maneras, una considerando las cargas del *core* divididas o fraccionadas según el tipo de orbital con el que interactúa ( $Z^l$  o  $Z^k$ )<sup>80</sup> y otra donde se considera una carga única del *core* ( $Z$ )<sup>33</sup>. Así, quedan definidos cuatro elementos de matriz mono-electrónicos para CNDOL, con los nombres

CNDOL/ $1n$  y CNDOL/ $2n$ , derivados de los términos atómicos en CNDO/1 y CNDO/2 respectivamente. Los valores de  $n = 1$  ó  $2$  se usaron para las nuevas aproximaciones que estiman  $V_{AB}$ , siendo “1” cuando se fraccionan las cargas del *core*, y “2” cuando se consideran completas. Los elementos  $H_{\mu\mu}$  se expresan entonces mediante las siguientes combinaciones:

$$H_{\mu\mu}^{CNDOL/11} = -I_{\mu}^l - \frac{1}{2}(P_{\mu\mu} - 2)\gamma_{AA}^{ll} + (P_{AA}^l - Z_A^l)\gamma_{AA}^{ll} + (P_{AA}^k - Z_A^k)\gamma_{AA}^{lk} - \sum_{B \neq A} (Z_B^l \gamma_{AB}^{ll} + Z_B^k \gamma_{AB}^{lk}) \quad (1.25)$$

$$H_{\mu\mu}^{CNDOL/12} = -I_{\mu}^l - \frac{1}{2}(P_{\mu\mu} - 2)\gamma_{AA}^{ll} + (P_{AA}^l - Z_A^l)\gamma_{AA}^{ll} + P_{AA}^k \gamma_{AA}^{lk} - \sum_{B \neq A} (Z_B^l \Gamma_{AB}^l) \quad (1.26)$$

$$H_{\mu\mu}^{CNDOL/21} = -\frac{1}{2}(I_{\mu}^l + A_{\mu}^l) - \frac{1}{2}(P_{\mu\mu} - 1)\gamma_{AA}^{ll} + (P_{AA}^l - Z_A^l)\gamma_{AA}^{ll} + (P_{AA}^k - Z_A^k)\gamma_{AA}^{lk} - \sum_{B \neq A} (Z_B^l \gamma_{AB}^{ll} + Z_B^k \gamma_{AB}^{lk}) \quad (1.27)$$

$$H_{\mu\mu}^{CNDOL/22} = -\frac{1}{2}(I_{\mu}^l + A_{\mu}^l) - \frac{1}{2}(P_{\mu\mu} - 1)\gamma_{AA}^{ll} + (P_{AA}^l - Z_A^l)\gamma_{AA}^{ll} + P_{AA}^k \gamma_{AA}^{lk} - \sum_{B \neq A} (Z_B^l \Gamma_{AB}^l) \quad (1.28)$$

Para completar la definición, a continuación se describen las fórmulas que estiman en CNDOL las integrales de repulsión electrónica de uno ( $\gamma_{AA}$ ) y dos centros ( $\gamma_{AB}$ ), que son las ecuaciones 1.29 y 1.30 respectivamente. También se describe así la integral de interacción entre un electrón con número cuántico azimutal  $l$  en el centro A con el core del dentro B ( $I_{AB}^l$ ) (ecuación 1.31). En tales casos, la integral mono-céntrica se estima según la propuesta de los autores del método PPP<sup>71</sup>, donde los datos de entrada para los potenciales de ionización del estado de valencia del orbital atómico tipo  $l$  y los valores de electroafinidades correspondientes se pueden escoger según reportes de la literatura<sup>81</sup>. Para el cálculo de las integrales bicéntricas es común utilizar funciones empíricas sencillas que reproducen adecuadamente el hecho físico que representan y emulan otros resultados teóricos<sup>82</sup>. En la ecuación 1.30 se presenta una propuesta reciente para este tipo de representaciones<sup>36</sup>, que a su vez contiene las características de funciones previamente establecidas ( $R_{AB}$  indica la distancia entre centros).

$$(\mu\mu|\lambda\lambda) = \gamma_{AA}^{lk} = \frac{1}{2}(\gamma_{AA}^{ll} + \gamma_{AA}^{kk}), \text{ donde } \gamma_{AA}^{ll} = I_{\mu} - A_{\mu} \quad (1.29)$$

$$(\mu\mu|\nu\nu) = \gamma_{AB}^{lk} = ((a_{AB}^{lk})^2 + R_{AB}a_{AB}^{lk} + (R_{AB})^2)^{-1/2}, \text{ donde } a_{AB}^{lk} = 2(\gamma_{AA}^{ll} + \gamma_{BB}^{kk})^{-1} \quad (1.30)$$

$$\Gamma_{AB}^l = \gamma_{AB}^{ll}, \quad a_{AB}^{ll} = (\gamma_{AA}^{ll})^{-1}, \text{ donde} \quad (1.31)$$

Finalmente, los elementos de matriz mono-electrónicos no diagonales  $H_{\mu\nu}$  (integrales de resonancia) se expresan usualmente a partir de multiplicar la integral de superposición por un factor de proyección geométrico sobre el eje de enlace<sup>36,83</sup> (ecuación 1.32), aunque se ha evaluado también una modificación factible a las fórmulas de Mulliken para calcular estas integrales<sup>84</sup>.

$$H_{\mu\nu} = -\frac{1}{2}(I_{\mu} + I_{\nu})f(r_{\mu\nu}, I_{\mu}, I_{\nu}), \quad f(r_{\mu\nu}, I_{\mu}, I_{\nu}) = S_{\mu\nu}f'(x_{\mu}, y_{\mu}, z_{\mu}, x_{\nu}, y_{\nu}, z_{\nu}) \quad (1.32)$$

## 1.2. Métodos para el cálculo de estados electrónicos excitados

Para poder explicar y predecir propiedades espectroscópicas y/o fotofísicas y fotoquímicas de sistemas poliatómicos mediante métodos teóricos es preciso calcular adecuadamente diferencias de energías entre los estados que les dan origen y las probabilidades de transición correspondientes. Desde el punto de vista de los métodos mecánico cuánticos esto implica describir la topología extremadamente complicada de la SEP del sistema de manera acertada y obtener todos los elementos de matriz que informen sobre la probabilidad de la transferencia de energía<sup>52</sup>. Las SEP de los estados excitados involucran muchos mínimos, estados de transición, cruces de superficies y acoplamientos de estados. Por ello, su modelación requiere de métodos que consideren en una alta proporción a la correlación electrónica y funciones de base suficientemente flexibles. Esta complejidad inherente ha provocado que aún no se describan métodos y algoritmos computacionales eficientes que modelen a los estados excitados como si se ha alcanzado para el estado base. Sin embargo, en la actualidad se encuentren muchas variantes en desarrollo<sup>52</sup>.

A pesar de las restricciones, en los últimos años ha crecido simultáneamente el interés por utilizar métodos químico cuánticos capaces de describir evidencias experimentales de técnicas como la espectroscopía electrónica. La combinación de estas herramientas ha permitido comprender los fundamentos de los procesos ópticos en celdas solares, diferentes materiales ópticamente activos y la fotosíntesis. Más aún, la descripción teórica de transiciones ópticamente prohibidas, a las que se les suele llamar estados “oscuros”, las cuales en muchas ocasiones se observan con dificultad o no llegan a observarse experimentalmente, juega un papel esencial en la comprensión de la dinámica de los estados excitados<sup>24</sup>. Con tal fin, se requiere estimar de forma apropiada energías de transición verticales del estado base, los momentos de dipolo de las transiciones electrónicas y otras propiedades electrónicas de los estados excitados como la propia redistribución de carga y de la energía de excitación<sup>52</sup>.

Los métodos para el cálculo de estados excitados pueden dividirse según su basamento en aquellos que utilizan la función de onda del sistema, análogos a los descritos previamente en este material, y los que en cambio tratan la densidad electrónica<sup>24</sup>. Los primeros han sido mayormente descritos en la sección 1.1. Entre ellos se encuentran los métodos que incluyen explícitamente los estados excitados en la función de onda multi-electrónica, mediante la adición de determinantes excitados que se construyen a partir del determinante de Slater HF del estado base. Los métodos computacionales así descritos se conocen como basados en una referencia simple o basados en el determinante de Slater de HF y en este grupo se clasifican los métodos Full-CI y los CI truncados en sus diferentes aproximaciones. Otros métodos que utilizan la función de onda son los multi-configuracionales, como CAS-SCF, y multi-referenciales basados en CI (MR-CI), o basados en las aproximaciones MPn (CAS-PT2). Es importante resaltar que, como se comentó en la sección anterior, el uso de los métodos *ab initio* de Full-CI o truncamientos del orden de CISDT, así como los multi-configuracionales o multi-referenciales está limitado a moléculas relativamente pequeñas debido a su alto costo computacional.

Otras prominentes aproximaciones, dentro de los métodos basados en la función de onda, son todos aquellos incluidos bajo la denominación de “aproximaciones de propagadores” (*Propagator approaches*, según su nombre en inglés)<sup>52</sup>. Todas las técnicas derivadas de esta aproximación<sup>24,52</sup> como lo son: la aproximación de la función de Green; la ecuación de movimiento (EOM, según sus siglas en inglés); o la teoría de respuesta lineal (LR, según sus siglas en inglés); pueden ser aplicadas mediante metodologías de una referencia simple o multi-referenciales, ya sea utilizando CI o CC. La peculiaridad de estas aproximaciones es que no necesitan obtener la función de onda de los estados individuales para estimar las energías de excitación y las probabilidades de las transiciones electrónicas. Sin embargo, dado que estas técnicas utilizan una expresión de polarizabilidad del estado base, son muy sensibles al tipo de función de onda de referencia<sup>52</sup>. Recientemente, se han implementado mecanismos multi-configuracionales bajo estas metodologías que permiten realizar un esquema de CCSD(T) en un espacio activo previamente definido (EOM-CCSD(T))<sup>85</sup>. Los resultados más confiables se han obtenido utilizando las variantes EOM-CC y LR-CC, aunque todos estos métodos resultan computacionalmente prohibitivos para sistemas poliatómicos relativamente importantes<sup>24</sup>.

De todos los métodos descritos hasta el momento, solo las implementaciones modernas de las metodologías CC2 y CIS(D) han permitido modelar estados excitados de sistemas de hasta 50 átomos considerando explícitamente la correlación electrónica<sup>24</sup>. El método CIS(D)<sup>17,86</sup> es básicamente un método CIS con correcciones perturbativas de segundo orden (MP2) que introducen el efecto de dobles excitaciones de manera aproximada. Sin embargo, en química cuántica es usual referirse al tamaño molecular mediante el número de funciones de base utilizadas. En este sentido se ha planteado que los métodos para describir grandes sistemas poliatómicos deben calcular alrededor de 5000 funciones de base utilizando como máximo algunos días de costo computacional en una computadora personal estándar<sup>24</sup>. Así, el uso de métodos *ab initio* que utilizan funciones de base queda limitado al método de CIS.

### 1.2.1. Métodos para el cálculo de estados excitados en grandes sistemas

La variante CIS es el método computacional y conceptualmente más simple para calcular energías de excitación y propiedades del estado excitado a partir de una función de onda optimizada variacionalmente<sup>24,45</sup>. Como se menciona previamente, la función de onda electrónica se construye como una combinación lineal de determinantes monoexcitados<sup>51</sup> (ecuación 1.33). Nótese que, a diferencia de la ecuación 1.14, en este caso no se incluye el determinante de referencia HF en la expansión dada la ortogonalidad entre la función multielectrónica del estado base y las de las simples excitaciones. Esta es la razón por la cual este método es consecuente con el tamaño con respecto a la energía total del estado base a diferencia de cualquier procedimiento de CI truncado<sup>24</sup>. Además, la función de onda queda bien definida para sistemas de capa cerrada, permitiendo obtener estados puros sin contaminación de espín.

$$\Psi^{CIS} = \sum_{ar} a_a^r \Phi_a^r \quad (1.33)$$

$$H_{ar,bs} = \delta_{ab} \delta_{rs} (\varepsilon_r - \varepsilon_a) + (ar \parallel bs) \quad (1.34)$$

De manera similar a lo tratado en la sección 1.1.2, la proyección sobre el espacio de los determinantes mono-excitados puede escribirse en forma matricial según la ecuación 1.15 y los elementos de matriz  $H$  quedarán definidos mediante la ecuación 1.34. Las energías de excitación *ab initio* obtenidas mediante la diagonalización de la matriz correspondiente, suelen sobreestimarse por este método (0.5-2.0 eV)<sup>52</sup>. La causa principal de estos resultados inadecuados se relaciona con el tratamiento limitado de la correlación electrónica a partir de formulaciones mucho más precisas del estado fundamental. Los momentos de transición obtenidos mediante esta metodología deben ser considerados cualitativamente ya que el procedimiento no obedece la regla de la suma de los dipolos<sup>24</sup>. A pesar de ello, el método CIS *ab initio* se considera útil debido a que predice un orden correcto de los estados excitados.



Por otro lado, dentro de los métodos de propagación<sup>24,52</sup>, una forma prominente para el cálculo de estados excitados de grandes sistemas es la obtenida de la teoría de funcionales de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT según sus siglas en inglés). La conocida teoría de funcionales de la densidad (DFT) se basa en obtener la energía de un sistema cuántico a partir de expresar su densidad electrónica ( $\rho(r)$ ) e incluye la correlación electrónica de una manera conceptualmente diferente a lo tratado hasta el momento<sup>87</sup>. En esta teoría los efectos de correlación e intercambio de los electrones se consideran mediante un funcional nombrado de la misma manera ( $f_{xc}$ , funcional de correlación-intercambio). La DFT es formalmente una teoría exacta si el funcional ( $f_{xc}$ ) utilizado fuera el exacto. En cambio, dado el desconocimiento de tal forma exacta de  $f_{xc}$ , este se ajusta a un conjunto de datos experimentales o se construye a partir de sistemas modelo como el de un gas uniforme de electrones. En general los funcionales  $f_{xc}$  disponibles en la actualidad se clasifican en; los funcionales locales, funcionales de gradiente corregido, como el PBE<sup>88</sup> (Perdew-Burke-Enzerhof), y funcionales híbridos, como el ampliamente extendido B3LYP<sup>24</sup> (Becke3-Lee-Yang-Parr). Así, el desarrollo de un cálculo DFT se concibe luego de hacer una selección apropiada del funcional  $f_{xc}$  para el sistema en estudio. Esta teoría fue construida sobre la base de los dos teoremas de Hohenberg y Kohn (HK)<sup>87</sup>. El primero de ellos garantiza que la densidad electrónica contiene toda la información para calcular las propiedades de un sistema, mientras que el segundo plantea que el principio variacional puede ser igualmente extendido a la densidad electrónica. En la actualidad, los cálculos DFT se realizan mayormente bajo el formalismo de Kohn y Sham (KS)<sup>87</sup>, el cual corresponde al de una teoría exacta de partículas independientes. En analogía a lo tratado previamente en HF, los electrones son considerados partículas independientes que se mueven en el campo promedio creado por el resto, pero ahora la correlación del movimiento se incluye en virtud del funcional universal  $f_{xc}$ . Así, de manera semejante a HF, el estado base de un sistema queda definido mediante el cálculo de un conjunto de funciones monoeléctricas, conocidas como orbitales de KS, y el conjunto de energías

correspondientes. Es importante destacar que en los últimos años se ha extendido el uso de DFT al esquema CI multi-referencial (MRCI)<sup>89</sup>. En tal caso, los elementos de matriz CI se construyen empíricamente a partir de introducir un carácter multi-configuracional a la representación convencional KS de DFT. El tratamiento resultante DFT/MRCI para moléculas ha resultado ser eficiente para moléculas grandes<sup>21</sup>.

El tratamiento TD-DFT<sup>24</sup>, a diferencia de los tratamientos descritos previamente en el capítulo, implica utilizar la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (ecuación 1.35). En este caso, de forma análoga al primer teorema de HK, el teorema de Runge-Gross<sup>24</sup> garantiza que la evolución de la densidad electrónica de un sistema de muchas partículas está sujeta a un potencial externo dependiente del tiempo. De esta manera queda establecida la relación directa entre la densidad electrónica ( $\rho(r,t)$ ) y el potencial externo ( $V_{\text{ext}}(r,t)$ ). En analogía al segundo teorema de HK, si la función de onda  $\Psi(r,t)$  es una solución de 1.35, bajo la condición inicial donde  $\Psi(r,t_0) = \Psi_0$ , entonces  $\Psi(r,t)$  es un punto estacionario de una integral de acción ( $A[\rho]$ ) que se optimiza variacionalmente mediante la densidad electrónica  $\rho(r,t)$ .

$$\hat{H}\Psi_{(r,t)} = i \frac{\partial}{\partial t} \Psi_{(r,t)} \quad (1.35)$$

La derivación de las ecuaciones de KS en TD-DFT igualmente asume que, existe un sistema de referencia de partículas independientes bajo un potencial externo  $V_s(r,t)$  cuya densidad electrónica  $\rho_s(r,t)$  equivale a la densidad electrónica exacta de un sistema real de partículas interactuantes ( $\rho(r,t)$ ). Este sistema de partículas independientes de referencia se representa mediante un determinante de Slater construido a partir de los orbitales de KS ( $\phi_i(r,t)$ ). De manera semejante a las ecuaciones 1.6 y 1.7, la representación matricial de las ecuaciones KS dependientes del tiempo<sup>24</sup>, expresada sobre la base de  $k$  orbitales independientes del tiempo (ecuación 1.36), se expresa según la ecuación 1.37.

$$\chi_i(r, t) = \sum_{\mu=1}^k c_{i\mu}(t) \phi_{\mu}(r) \quad (1.36)$$

$$i \frac{\partial}{\partial t} C = F^{KS} C \quad (1.37)$$

Una de las formas de solución de 1.37, es mediante un análisis de respuesta lineal basado en la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo, concebido dentro de los métodos de propagación<sup>24</sup>. Este análisis algebraico conduce a determinar las energías de excitación electrónica ( $\omega$ ) y las correspondientes amplitudes de la transición (vector de transición  $|XY\rangle$ ) a partir de la solución del problema de auto-valores de la matriz no-hermítica;

$$\begin{bmatrix} A & B \\ B^* & A^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \end{bmatrix} = \omega \begin{bmatrix} X \\ Y \end{bmatrix}, \text{ donde} \quad (1.39)$$

$$A_{ar,bs} = \delta_{ab} \delta_{rs} (\varepsilon_r - \varepsilon_a) + (ar | bs) + (ar | f_{xc} | bs), \quad (1.40)$$

$$B_{ar,bs} = (ar | sb) + (ar | f_{xc} | sb). \quad (1.41)$$

Nótese que los elementos de matriz A incluyen la contribución del potencial de correlación-intercambio en el tercer término, lo cual establece la principal diferencia con respecto al formalismo CIS descrito en la ecuación 1.34. La aproximación de Tamm-Dancoff (TDA, según sus siglas en inglés) bajo el formalismo TD-DFT, implica considerar igual a cero los elemento de matriz B ( $B = 0$ )<sup>24</sup>, siendo este formalismo el análogo a CIS.

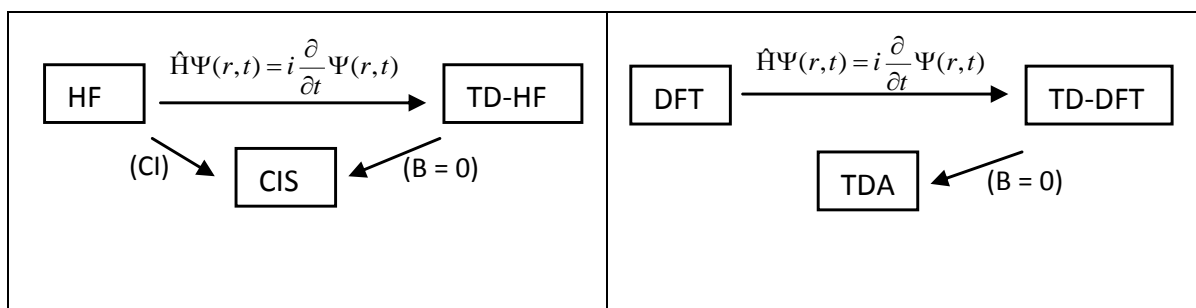
Mediante la representación del formalismo dependiente del tiempo de TD-DFT, se puede formular la aproximación dependiente del tiempo Hartree-Fock (TD-HF)<sup>24</sup>. En este último caso, la aproximación asume que el sistema puede ser representado en cualquier tiempo mediante un determinante de Slater simple de orbitales dependientes del tiempo. Sin embargo, la forma común de su implementación es igualmente utilizando el análisis de respuesta lineal basado en teoría de perturbaciones dependiente del tiempo. Así, se genera la aproximación de fase aleatoria (Random phase approximation, RPA, según sus siglas en

inglés) la cual resuelve una matriz equivalente a la presentada en 1.39, pero con los elementos de matriz<sup>24</sup>:

$$A_{ar,bs} = \delta_{ab}\delta_{rs}(\varepsilon_r - \varepsilon_a) + (ar \| bs), \quad (1.42)$$

$$B_{ar,bs} = (ar \| sb). \quad (1.43)$$

Nótese que al igual que la relación TD-DFT con TDA, la aproximación TD-HF equivale al método CIS cuando se consideran iguales a cero los elementos de matriz B. A continuación se presenta un esquema (Figura 1)<sup>24</sup> que resume la relación entre los formalismos de los métodos que hemos tratado para estudiar los estados excitados de grandes sistemas poliatómicos.



**Figura 1.** Representación esquemática de la relación entre las teorías; Hartree-Fock (HF) y funcionales de la densidad (DFT); las correspondientes dependientes del tiempo, TD-HF y TD-DFT; el método de interacción de configuraciones simples (CIS) y la aproximación de Tamm-Dancoff (TDA)<sup>24</sup>.

En la actualidad, a pesar de las aproximaciones en los funcionales ( $f_{xc}$ ), los métodos TD-DFT muestran los resultados más confiables de las energías de los estados de valencia excitados. Sin embargo, los cálculos necesitan de funciones de base extendidas que implican un aumento importante del costo computacional cuando se tratan sistemas más grandes. El uso de funcionales híbridos en TD-DFT hace que este método implique costos computacionales ligeramente mayores a CIS y TD-HF o RPA. Estos funcionales híbridos, como el B3LYP, evalúan adicionalmente parte de la energía de intercambio descrita con el

operador de HF. No obstante, es conocido que se requiere incluir mayores contribuciones del intercambio HF en el potencial  $f_{xc}$  para corregir en alguna medida la errónea descripción de los fenómenos de transferencia de carga (TC) en TD-DFT. Al describir estados de TC mediante los funcionales  $f_{xc}$  puros bajo el esquema de KS, los elementos de matriz A en TD-DFT (ecuación 1.40) quedan descritos solamente por la diferencia de energía entre los orbitales involucrados en la excitación. Así también se hacen nulos los elementos de matriz B (ecuación 1.41). Otras soluciones alternativas para el problema de los estados de TC han implicado un aumento del costo computacional del método lo cual limita su aplicabilidad para sistemas grandes<sup>24</sup>.

En general, todos estos métodos basados en una referencia simple; CIS, TD-HF, TD-DFT y TDA, requieren de algoritmos iterativos para la diagonalización de matrices y así poder calcular sistemas moleculares grandes. En este sentido el algoritmo de Davidson ha sido el más utilizado, permitiendo obtener iterativamente un menor número de auto-valores y auto-funciones<sup>24,48</sup>.

A pesar de los avances en implementaciones y de las predicciones confiables que han brindado estos algoritmos, la necesidad de describir los estados excitados de sistemas cada vez más grandes sigue siendo un desafío. Más aún, como se comentó previamente, la precisión de los cálculos TD-DFT está limitada a predecir energías de excitaciones verticales que no impliquen estados de transferencia de cargas. Es por ello que ha resultado importante continuar evaluando el rendimiento de los métodos aproximados para el cálculo de estados excitados de grandes sistemas poliatómicos<sup>38</sup>. Como se comentó en las secciones 1.1.2 y 1.1.3, los métodos aproximados para el cálculo de estados excitados, incluyendo CNDOL, utilizan fundamentalmente el esquema de CIS. Aunque, recientemente el tratamiento se ha ampliado a Full-CI o esquemas truncados, como el CISDT y MR-CISD, dentro de espacios activos definidos bajo el propio esquema aproximado<sup>38</sup>.

### **1.3. Estados excitados de grandes sistemas poliatómicos**

Los escenarios reales a nivel nanométrico se caracterizan por presentar ambientes moleculares complejos y ordenamientos no periódicos, cuyos modelos irreducibles implican necesariamente sistemas poliatómicos grandes. Sus propiedades espectroscópicas muestran un carácter colectivo de los estados excitados, describiéndose como átomos o moléculas “trabajando en conjunto” para capturar y redistribuir la energía de excitación<sup>1</sup>. Este tipo de estados excitados difieren de los conocidos excitones en materiales en bulto (*bulk*)<sup>90</sup>, representando así una clase distinta de ellos que pueden considerarse indistintamente como excitones confinados o excitaciones moleculares.

La foto-excitación provoca que el electrón ( $e$ ), con suficiente energía, se mueva en el espacio ocupando niveles de mayor energía, siendo influenciado en el estado excitado por el campo de la carga positiva resultante al dejar una vacancia (hueco ó “ $h$ ”). Así, si la interacción  $e$ - $h$  es pequeña o despreciable, entonces cada miembro del par  $e$ - $h$  se considera como una carga libre. Por el contrario, si existe una interacción atractiva de naturaleza coulombica entre  $e$  y  $h$  este par se puede considerar como una cuasi-partícula o excitón<sup>1</sup>. Expresado en otras palabras, los excitones se refieren a las redistribuciones de carga que ocurren al cambiar el estado electrónico del sistema. Pueden formarse mediante procesos de absorción de luz en sistemas poliatómicos como los polímeros conjugados, en nanocristales o puntos cuánticos, en agregados moleculares que incluyen también los sistemas biológicos, en nanotubos de carbono (CNT, según sus siglas en inglés), entre otros.

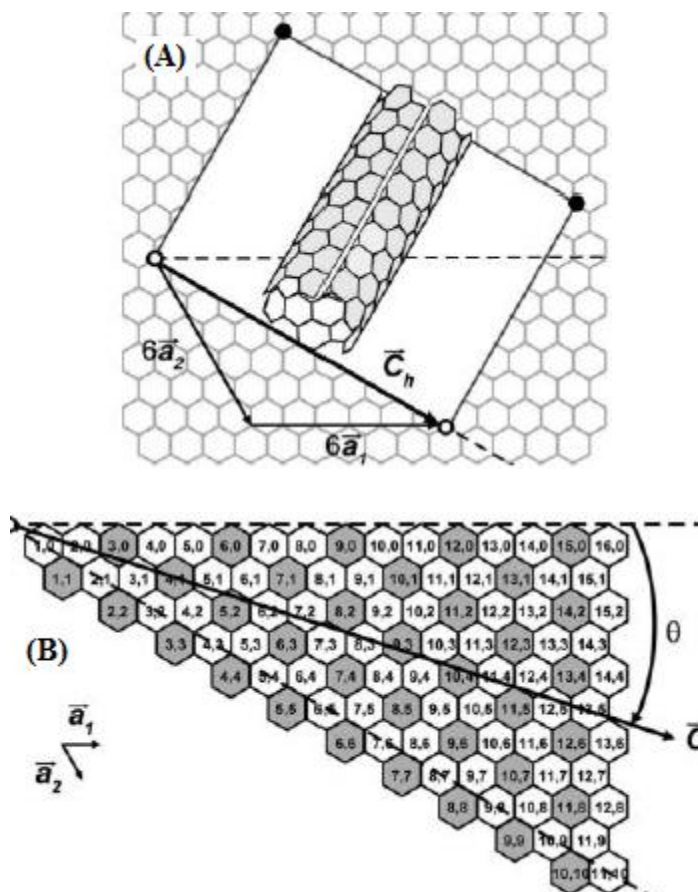
Una característica distinguible de los excitones es su extensión espacial en un estado electrónico excitado. Así, en la medida en que se distribuye la excitación entre las subunidades de un material, determinadas por el acoplamiento electrónico entre las mismas, se incrementa la extensión espacial del excitón de manera coherente. Es por ello que, tanto el tamaño físico (dimensión), como la forma (estructura del sistema), influyen fuertemente en la naturaleza y la dinámica de la excitación electrónica y por ende en las propiedades electrónicas del sistema<sup>1</sup>. Estas características han provocado el desafío y a la vez, la fuente de inspiración para el desarrollo de aproximaciones mecánico cuánticas capaces de

describir las propiedades electrónicas de grandes sistemas. Los efectos cuánticos del tamaño, que a su vez se derivan de los cambios en las interacciones inter-electrónicas, son proporcionales a la delocalización de la función de onda de un OM. Las configuraciones de excitaciones simples entre los OMs que se combinan linealmente mediante el tratamiento CIS, permiten ver la delocalización sobre toda la extensión del sistema poliatómico. Es por ello que los estados excitónicos, o simplemente, las características de redistribución de cargas que siguen a la excitación electrónica, pueden ser descritos mediante CIS con buena aproximación, ya que se consideran los cambios en las relaciones inter-electrónicas durante este fenómeno<sup>1</sup>.

En la actualidad se realizan muchas investigaciones donde se ilustran propiedades importantes de los excitones en grandes sistemas poliatómicos<sup>8,10,91-93</sup>. En los estudios de los complejos fotosintéticos recolectores de luz se ha demostrado que el acoplamiento electrónico relativamente débil entre cientos de unidades cromofóricas, permite que la energía de excitación converja eficientemente a través del espacio hacia el centro de reacción de la proteína<sup>14</sup>. Esto evidencia que la organización alcanzada por estas moléculas (usualmente clorofilas y carotenos) brinda un control óptimo para la captura de la luz y la redistribución de la energía por el sistema. En polímeros conjugados es conocido que la formación de excitones intra o inter-cadenas depende fuertemente del estado de agregación del mismo<sup>29</sup>. Los excitones de estos materiales tienen un papel importante en los dispositivos electro-luminiscentes y foto-voltaicos<sup>94</sup>. Los puntos cuánticos o nano-cristales son capaces de auto-ensamblarse espontáneamente y formar estructuras heterogéneas semiconductoras<sup>93</sup>. Es conocido que la forma de estas estructuras rigen sus propiedades fotofísicas, las cuales pueden llegar a semejar a las de semiconductores en *bulk* o llegar a presentar niveles discontinuos de energía como en moléculas.

Las propiedades electrónicas y espectroscópicas de los nanotubos de carbono de envoltura o pared simple (Single-Walled Carbon Nanotubes, SWCNTs según sus siglas en inglés) fueron interpretadas en un inicio, mediante un modelo que desprecia las interacciones inter-

electrónicas. Sin embargo, esta descripción cambió una vez logradas las medidas espectroscópicas para SWCNT individuales, las cuales evidenciaron la formación de excitones. Así, las propiedades ópticas de este tipo de materiales depende del tipo de nanotubo, de acuerdo con un índice de quiralidad  $(n,m)$  que define como se enrolla la hoja de grafeno para su formación (Figura 2)<sup>95</sup>.



**Figura 2.** Construcción de un nanotubo a partir de una hoja de grafeno (A), la región en blanco representa el área tomada para el nanotubo<sup>95</sup>. Al solaparse los puntos (llenos y vacíos) en el enrejado se forma el nanotubo (6,6) con un ángulo de quiralidad de  $30^\circ$ . Todos los tipos posibles de SWCNTs se muestran en la Figura (B). Los colores muestran la predicción del carácter conductor de los SWCNT a partir de la regla de los grafenos; los semiconductores en blanco y los mejores conductores o “metálicos” en gris.



## **CAPÍTULO 2. MÉTODOS Y MODELOS**

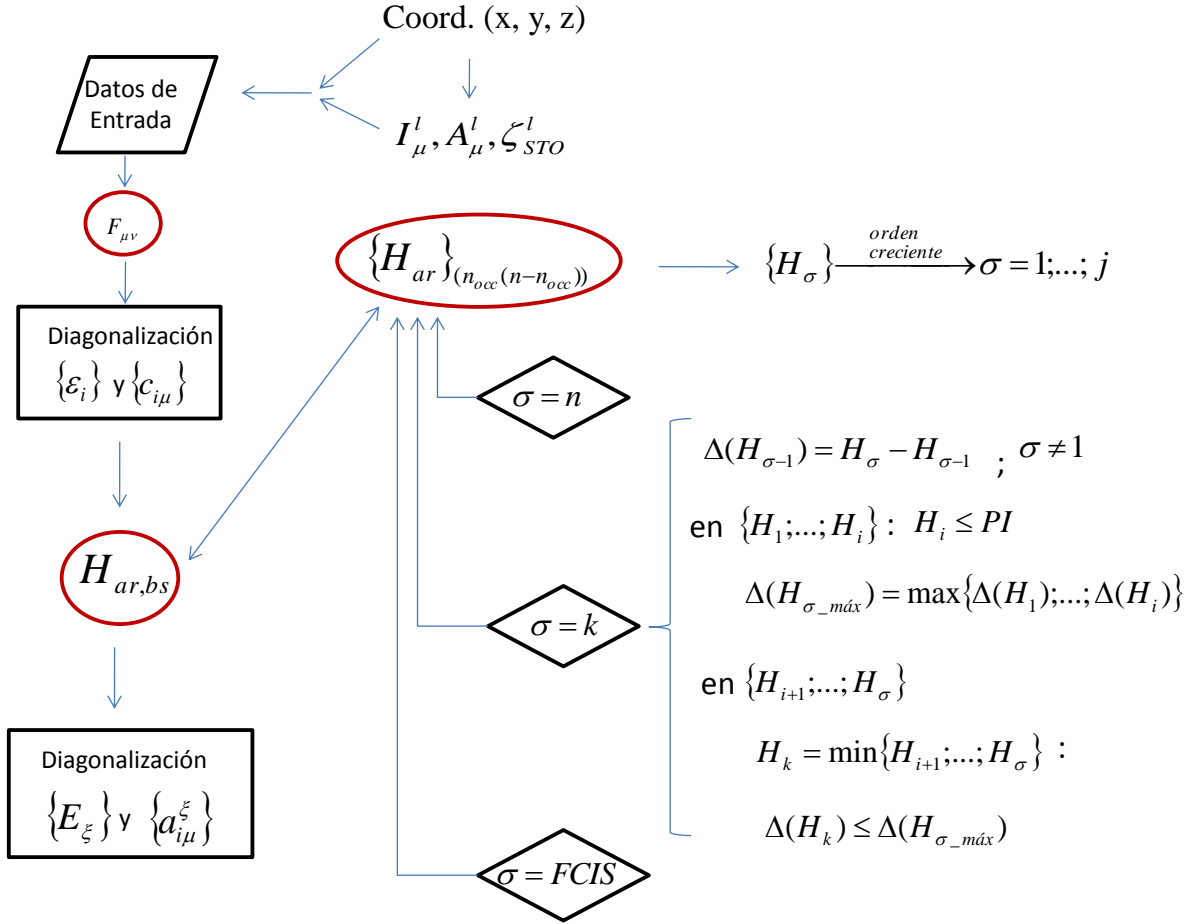


## **CAPÍTULO 2. MÉTODOS Y MODELOS**

Cada geometría molecular optimizada expuesta en el siguiente capítulo de este material, equivale a la configuración de los núcleos que corresponde al mínimo de energía del sistema, bajo la aproximación escogida. Dado la diversidad de los sistemas explorados para describir sus propiedades electrónicas mediante la aproximación CNDOL, hemos decidido abordar los detalles de la optimización de sus geometrías en cada subepígrafe correspondiente. Entonces, para cada sistema modelado se expone el Hamiltoniano o el funcional (DFT) utilizado, así como las funciones de base escogidas en los cálculos que no corresponden a métodos semiempíricos. Una información equivalente se suministra en aquellos casos en los que las geometrías del sistema provienen de otros autores. Además del programa NDOL<sup>96</sup> en su versión 7.0, se utilizaron otros paquetes de cálculo como el Gaussian03<sup>97</sup>, MOPAC2009<sup>98</sup> y el programa Quantum-Espresso<sup>99</sup>. Los detalles de la modelación realizada mediante este último programa se exponen en la sección 2.3.

### **2.1. Programa NDOL**

El programa NDOL<sup>96</sup> en su versión actual 7.0 permite calcular sistemas con ~4500 funciones de base (~1500 átomos) en un tiempo de cálculo razonable. El algoritmo realiza los cálculos de las energías de transición electrónica a partir de geometrías fijas del estado base, previamente optimizadas. En las salidas se imprime además, la fortaleza del oscilador como una magnitud proporcional al momento de dipolo de la transición entre el estado excitado y el estado base, indicando así la intensidad de la absorción. En la Figura 3 se presenta un diagrama que describe las partes esenciales del algoritmo en correspondencia con el formalismo expuesto en la sección 1.1.3. Los cambios principales en la versión que se presenta del programa, radican en la implementación de nuevos Hamiltonianos combinados ( $F_{\mu\nu}$ ), la posibilidad de selección automática de una dimensión eficiente ( $\sigma = \kappa$ ) de la matriz CIS y la impresión de un término que estima la contribución de las interacciones inter-electrónicas en la excitación.



**Figura 3.** Diagrama de bloque que describe los procesos esenciales del programa NDOL.

$I_\mu$ ,  $A_\mu$ , representan el potencial de ionización (PI) y la electroafinidad del estado de valencia del OA  $\mu$ .  $\zeta$  exponente de Slater.  $F_{\mu\nu}$ , elementos de matriz de Fock.  $H_{\mu\nu}$ , elemento de matriz monoeléctrico.  $\gamma_{AB}$ , integrales bielectrónicas.  $\{\epsilon\}$  y  $\{c\}$ , auto-valores y matriz de coeficientes de los OMs  $i$ .  $H_{ar,bs}$ , elementos de matriz CIS.  $n$  y  $n_{occ}$ , número de funciones de base y de estas las ocupadas.  $\sigma$ , índice para las configuraciones de excitaciones simples,  $(\sigma \times \sigma)$ , máxima dimensión de la matriz CIS.  $\{E\}$  y  $\{a\}$ , energías de excitación y matriz de coeficientes de CIS para cada estados excitado  $\xi$ .

## 2.2. Optimización de geometrías de agregados moleculares

La SEP de los *clusters* o agregados moleculares estudiados, se examinó mediante la metodología de exploración de múltiples mínimos (MMH)<sup>78</sup>. Esencialmente, se

optimizaron mediante un Hamiltoniano semiempírico un número conveniente de conformaciones aleatoriamente generadas de las moléculas agregadas. El Hamiltoniano PM6<sup>60</sup> fue escogido para la optimización de las geometrías en ambos estudios, bencenos y fullerenos, ya que reprodujo adecuadamente la geometría de cada unidad monomérica. Las energías evaluadas para cada agregado permiten seleccionar los mínimos locales relevantes en la superficie obtenida para el Hamiltoniano en cuestión. Las geometrías de mínimos escogidas representan el 99% de la población total, de acuerdo con el peso estadístico evaluado mediante una distribución de Boltzmann. Es importante mencionar que si bien la metodología depende de la confiabilidad del Hamiltoniano semiempírico escogido, la eficiencia en costo computacional permitió realizar una exploración más completa de la superficie en cada caso. De acuerdo al esquema de parametrizaciones del Hamiltoniano elegido, es de esperar que los efectos de la correlación electrónica se consideran implícitamente.

### **2.3. Optimización de geometrías mediante DFT bajo aproximaciones periódicas**

La geometría de los nanotubos de carbono (SWCNTs) estudiados se optimizó aplicando condiciones periódicas al sistema mediante el formalismo DFT. Tales condiciones se imponen al aplicar el teorema de Bloch a la función de onda electrónica del sistema<sup>100</sup>, cuya representación implica utilizar un conjunto de base de ondas planas (PW, según sus siglas en inglés). El conjunto discreto de las PWs se representa a su vez, mediante los vectores de la red recíproca del cristal para representar la periodicidad de la celda<sup>101</sup>. De esta manera quedan representadas las funciones de onda electrónicas sobre una región del espacio de puntos  $k$ , mediante funciones de ondas en cada punto  $k$ . Así, la energía total del sistema queda determinada por los estados electrónicos en un número finito de puntos  $k$ . La expansión del conjunto de PWs se trunca por cuestiones prácticas, para energías cinéticas menores a una energía de corte y adicionalmente solo se expresan aquellas que describen a los electrones de la capa de valencia del sistema. Así, el efecto del núcleo y los electrones internos, o del *core*, se sustituye mediante un pseudopotencial debidamente ajustado para su

representación en cada tipo de átomo. De manera semejante a lo descrito para DFT en el epígrafe 1.2, en esta aproximación es usual obtener la representación matricial al aplicar el formalismo de Kohn y Sham (KS).

Como se menciona al inicio de este capítulo, los cálculos de estos sistemas se realizaron mediante el esquema de PWs y pseudopotenciales implementados en el programa Quantum-Espresso<sup>99</sup>. En este caso, para el cálculo de la energía electrónica se escogió el potencial de correlación e intercambio ( $f_{xc}$ ) PBE<sup>88</sup>, y el pseudopotencial descrito por Rabe-Rappe-Kaxiras-Joannopoulos<sup>102</sup>. El conjunto de base PW se prefirió con una energía de corte de 30 Rydberg para la expansión y de 200 Rydberg para la densidad de carga. Para los SWCNTs (5,0) y (9,0) se utilizaron 14 puntos  $k$  para la red uniforme en una dimensión, mientras que para el SWCNT (13,0) se tomaron 6 puntos. Para evitar problemas de convergencia en los SWCNTs (5,0) y (9,0), de carácter metálico y semiconductor de pequeño gap respectivamente, se utiliza el esquema de “*cold smearing*” para permitir que se ocupe un mayor número de estados<sup>103</sup>. Las condiciones escogidas permitieron obtener una convergencia adecuada en la energía, la fuerza y la tensión de cada celda modelada. La relajación dinámica de la celda unidad fue restringida a la dirección periódica de los SWCNTs y se realizó mediante el Lagrangiano extendido de Wentzcovitch<sup>104</sup>. La supercelda optimizada en cada caso fue de 25 Å en las direcciones no periódicas, mientras que en la dirección de periodicidad se optimizó a: 4.2562 Å para el SWCNT (5,0), 4.2636 Å para el SWCNT (9,0) y 4.2645 Å para el SWCNT (13,0).

## **CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**





## CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Nuevos Hamiltonianos CNDOL

El formalismo teórico del método CNDOL ha sido descrito previamente en detalle<sup>33</sup> (sección 1.1.3.), expresando los aportes fundamentales que lo diferencian de la metodología original CNDO<sup>55,56</sup>. En resumen se describen los términos monocéntricos independientes en los elementos de matriz de Fock para cada orbital atómico (OA) de base según su número cuántico azimutal ' $l$ ' y se plantean las aproximaciones teóricas para evaluar la interacción electrón-*core* bajo este formalismo. Recientemente se presentaron cuatro variantes para completar los elementos de matriz diagonales mono-electrónicos ( $H_{\mu\mu}$ ) derivadas de las aproximaciones CNDO/1<sup>56</sup> y CNDO/2<sup>57</sup> combinadas con las dos aproximaciones que expresan el potencial de atracción electrón-*core*<sup>36</sup> (ecuaciones 1.25-1.28). De esta manera quedaron planteadas las cuatro opciones CNDOL (CNDOL/1*n* y CNDOL/2*n*, donde  $n = 1, 2$ ), dado que el resto de las expresiones generales (ecuaciones 1.21 y 1.22) que definen los elementos de matriz de Fock, diagonales ( $F_{\mu\mu}$ ) y no-diagonales ( $F_{\mu\nu}$ ) se mantienen invariantes<sup>33,36</sup>. El Hamiltoniano CNDOL/22, quién dio origen al método, ha sido la variante más utilizada hasta el momento para describir excitaciones electrónicas en diferentes tipos de sistemas moleculares<sup>35,77,78,105</sup>. Sin embargo, el CNDOL/21 ha sido escogido recientemente ya que brinda convergencias adecuadas del proceso auto-consistente al tratar grandes sistemas poliatómicos<sup>36,37</sup>. Los otros Hamiltonianos tipo CNDOL/1*n* no han sido evaluados hasta el momento.

Con el objetivo de lograr una estructura más general del formalismo del método nos proponemos expresar todas las posibles combinaciones a partir del sentido físico de los términos que componen  $H_{\mu\mu}$ . La consistencia de la metodología puede verificarse entonces mediante las comparaciones entre las diferentes aproximaciones. En este sentido, retomaremos la evaluación de los elementos de matriz atómicos ( $U_{\mu\mu}$ ) y todos los correspondientes a los potenciales de atracción del electrón-*core* de diferentes centros ( $\langle \mu | V_B | \mu \rangle = V_{AB}^I$ ), planteados en la sección 1.1.3. Así, en la Tabla 1 se resumen los términos  $U_{\mu\mu}$  y las sumatorias  $V_{AB}^I$  sobre todos los *cores*, mediante filas y columnas respectivamente. Las primeras dos columnas de la tabla representan los Hamiltonianos

derivados de las expresiones originales de Pople, CNDO/1 y CNDO/2, separados por filas. Todos los términos  $U_{\mu\mu}$  se encuentran en la segunda columna, mientras que las dos expresiones alternativas para plantear la suma de todas las interacciones  $V_{AB}^l$  están en las otras dos columnas. En la Tabla 1 se describe también la nueva nomenclatura propuesta para los términos combinados.

**Tabla 1.** Descripción de los elementos de matriz mono-electrónicos diagonales ( $H_{\mu\mu}$ ) y la nueva propuesta de nomenclatura para los Hamiltonianos CNDOL\*.

$$H_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - \sum_{B \neq A} V_{AB}^l$$

Origen CNDO	$U_{\mu\mu}$	$-\sum_{B \neq A} V_{AB}^l$	
		$-\sum_{B \neq A} (Z_B^l \gamma_{AB}^{ll} + Z_B^k \gamma_{AB}^{lk})$ Carga fraccionada: <b>S</b>	$-\sum_{B \neq A} (Z_B \Gamma_{AB}^l)$ Carga completa: <b>C</b>
CNDO/1	$-I_\mu + \gamma_{AA}^{ll} - Z_A^l \gamma_{AA}^{ll} - Z_A^k \gamma_{AA}^{lk}$ Carga fraccionada: <b>1S</b>	CNDOL/1SS	CNDOL/1SC
	$-I_\mu + \gamma_{AA}^{ll} - Z_A \gamma_{AA}^{ll}$ Carga completa: <b>1C</b>	CNDOL/1CS	CNDOL/1CC
CNDO/2	$-\frac{1}{2}(I_\mu + A_\mu) + \frac{1}{2}\gamma_{AA}^{ll} - Z_A^l \gamma_{AA}^{ll} - Z_A^k \gamma_{AA}^{lk}$ Carga fraccionada: <b>2S</b>	CNDOL/2SS	CNDOL/2SC
	$-\frac{1}{2}(I_\mu + A_\mu) + \frac{1}{2}\gamma_{AA}^{ll} - Z_A \gamma_{AA}^{ll}$ Carga completa: <b>2C</b>	CNDOL/2CS	CNDOL/2CC

\*  $I_\mu$  y  $A_\mu$  representan los potenciales de ionización y las electroafinidades de los estados de valencia del orbital atómico  $\mu$ , respectivamente;

$Z$  es la carga nuclear efectiva completa (**C**) del core atómico y  $Z^l$  o  $Z^k$  corresponden a la carga nuclear efectiva fraccionada en dependencia del tipo de orbital con el que interactúa (split (**S**) según sus siglas en inglés);

los índices ' $ll$ ' se entienden como ' $ss$ ' o ' $pp$ ' y los ' $lk$ ' como ' $sp$ ' o ' $ps$ ';

$\gamma^{ll}$  y  $\gamma^{lk}$  representan las integrales de repulsión bielectrónicas: las integrales mono-céntricas

$(\mu\mu | \lambda\lambda) = \gamma_{AA}^{lk} = \frac{1}{2}(\gamma_{AA}^{ll} + \gamma_{AA}^{kk})$  donde  $\gamma_{AA}^{ll} = I_\mu - A_\mu$  y las integrales bi-céntricas

$(\mu\mu | \nu\nu) = \gamma_{AB}^{lk} = ((a_{AB}^{lk})^2 + R_{AB} a_{AB}^{lk} + (R_{AB})^2)^{-1/2}$  donde  $a_{AB}^{lk} = 2(\gamma_{AA}^{ll} + \gamma_{BB}^{kk})^{-1}$  y  $R_{AB}$  representa la distancia entre centros;

$\Gamma_{AB}^l$  representa la integral de interacción entre un electrón con número cuántico azimutal ' $l$ ' en el átomo A con el core del átomo B. ( $\Gamma_{AB}^l = \gamma_{AB}^{ll} a_{AB}^{ll}$  donde  $a_{AB}^{ll} = (\gamma_{AA}^{ll})^{-1}$ ).

CNDOL/1SS, CNDOL/1CC, CNDOL/2SS y CNDOL/2CC corresponden a los nombres

anteriores CNDOL/11, CNDOL/12, CNDOL/21 y CNDOL/22, respectivamente.

Como es de esperar, todas las aproximaciones basadas en CNDO/1 que relacionan directamente los elementos de matriz atómicos ( $U_{\mu\mu}$ ) con los potenciales de ionización del estado de valencia ( $I_{\mu}$ ), implican considerar a los electrones con una energía cinética de estabilización mayor que los correspondientes calculados con CNDO/2. Esta última aproximación se describió entonces, como una aproximación más cercana al fenómeno físico que se representa, aunque es de destacar la imprecisión con la que se estiman la electroafinidades de los OAs de valencia ( $A_{\mu}$ ). El potencial de atracción electrón-*core* ( $V_{AB}^I$ ) ha sido modelado de dos maneras diferentes. Una de ellas basada en la aproximación de Chen<sup>80</sup>, según se plantea en la sección 1.1.3, donde las cargas del core se consideran fraccionadas de acuerdo al tipo de OA con el que interactúan ( $Z^l$  o  $Z^k$ ). Mientras que, por otro lado la aproximación original CNDOL considera una única carga para cada átomo ( $Z$ )<sup>33</sup>.

Es importante notar que debido a todas las aproximaciones que implica el método, así como aquellas contenidas en el método precedente CNDO, cualquier tratamiento consistente puede cancelar errores. Es difícil evaluar la confiabilidad y utilidad del método solo por una parte, en lugar del conjunto de resultados de los cálculos. No obstante, nosotros consideramos que las diferentes combinaciones de estos formalismos compensados podrían también examinarse con la intención de seleccionar cual o cuales relaciones pueden reflejar mejor la realidad física del fenómeno modelado. Este tratamiento es preferido en lugar de ajustar parámetros ‘*a posteriori*’ o empíricamente para reproducir datos de referencia de un conjunto reducido de moléculas que limita el carácter predictivo de la aproximación, sobre todo teniendo en cuenta la naturaleza esencialmente cuántica de los procesos de excitación electrónica que son objeto de estudio en este trabajo.

A partir de esta propuesta, los nombres anteriores de los Hamiltonianos CNDOL han sido cambiados como se explica en la leyenda de la Tabla 1. Consecuentemente, CNDOL/*n*SS significa que la carga del core de cada átomo considerado ha sido fraccionada (*Split*, según sus siglas en inglés) de acuerdo con el número cuántico azimutal de los electrones que interactúan con la misma. En cambio, CNDOL/*n*CC significa que la carga del core se

considera Completa (C) sobre cada átomo. La primera letra en los elementos  $H_{\mu\mu}$  combinados, S o C, supone la carga del core fraccionada o completa en los términos monocéntricos ( $Z_A$ ), respectivamente. La segunda letra se utiliza con el mismo sentido para los términos bicéntricos ( $Z_B$ ).

Los Hamiltonianos CNDOL/2SS, CNDOL/1CS y CNDOL/2CC han sido seleccionados para el presente estudio. Como se comentó previamente, las variantes CNDOL/2nn, donde nn = SS o CC, han sido utilizadas extensivamente para estudiar diferentes sistemas poliatómicos. El Hamiltoniano combinado CNDOL/1CS se presenta por vez primera como una aproximación prometedora para el cálculo de estados excitados y otras propiedades relacionadas.

### 3.2. Selección de la dimensión de la matriz CIS

Cualquier algoritmo de interacción de configuraciones (CI) truncado se divide generalmente en dos partes principales, *i*) generar y seleccionar aquellas configuraciones excitadas que serán consideradas y *ii*) la diagonalización de la matriz  $CI^{45}$ . Como se mencionó anteriormente (sección 1.1.2), el método de CI se basa en el principio de variaciones lineales, por lo que es esperable una descripción más confiable de los estados electrónicos excitados que se calculan cuando se incluye un mayor número de configuraciones excitadas en la expansión de la función de onda. Un esquema similar podría considerarse para aquellos algoritmos que solo incluyen interacción de configuraciones simples (CIS), como lo son la mayor parte de los métodos aproximados que calculan estados excitados moleculares, incluyendo CNDOL. Bajo el esquema de CIS, los resultados serían mejores al incluir todas las configuraciones de excitaciones simples (CES) en la expansión de la función de onda. Este caso se le podría llamar como “CIS completo” (FCIS = *Full*-CIS, según sus siglas en inglés). Sin embargo, FCIS no tiene necesariamente que proporcionar la mejor descripción de los estados electrónicos excitados calculados dado no es una descripción completa del sistema ya que se desechan las contribuciones de excitaciones múltiples a la función de onda. Otra importante razón es que los Hamiltonianos aproximados basados en la teoría HF, utilizan funciones de base

atómicas muy limitadas. Así, es usual que en sistemas de pocos electrones de valencia estas bases no expresen toda la información necesaria para proporcionar una modelación cuántica completamente confiable de todos los orbitales. Los métodos basados en INDO, por ejemplo, normalmente restringen el número de CES a un valor constante y eliminan algunos estados de altas energías que son considerados como espurios en moléculas pequeñas<sup>38</sup>. Tales razones nos han conllevado a buscar un procedimiento consistente y automático para truncar el espacio CIS en nuestra aproximación. Como se aborda en el segundo capítulo, en versiones anteriores del programa NDOL se construyen implícitamente tantas CES como OA de valencia presente el sistema ( $CES = \sigma = n$ ). En el presente trabajo se propone un procedimiento de selección de las CES que implique una dimensión eficiente de la matriz CIS.

Con la intención de establecer las bases de nuestra propuesta, a continuación se detalla el algoritmo de CIS del programa NDOL. Así, la función de onda ( $\Phi_0^{CNDOL}$ ), que es la solución HF encontrada para el estado base del sistema molecular es el punto de partida para la construcción de las CES o monoexcitaciones. Luego, la función de onda mejorada de CIS ( $\Psi_\xi$ ) se obtiene como combinación lineal de estos determinantes monoexcitados, que a su vez se construyen mediante el cambio de ocupación de un electrón desde un orbital molecular OM hacia otro OM originalmente desocupado (sección 1.2). De manera similar, un tratamiento de interacción de configuraciones (CI) más complejo, que implique excitaciones dobles (D), triples (T) y cuádruples (Q según sus siglas en inglés), puede incorporarse como expansión de la función de onda en el futuro. En el presente trabajo, donde se pretende evaluar al método para el estudio de estados excitados en grandes sistemas poliatómicos, tal expansión debe ser truncada al nivel de CIS por razones prácticas. Así, la función de onda multi-electrónica del sistema queda expresada como:

$$\Psi_\xi = \sum_{ar} a_{ar}^{(\xi)} \Phi_{ar}^{CNDOL}, \quad (3.1)$$

para promover cualquier electrón entre  $a \rightarrow r$ , donde  $a$  y  $r$  son OM ocupados y desocupados, respectivamente<sup>45</sup>. El conjunto de coeficientes  $a_{ar}^{(\xi)}$  y de energías de excitación  $E_\xi$ , referidas a la energía del estado base CNDOL, se obtiene mediante la solución del problema de autovalores:

$$H_a = E_\xi a. \quad (3.2)$$

Los elementos de matriz diagonales ( $H_{ar}$ ) y no-diagonales ( $H_{ar,bs}$ ), donde  $b$  es un OM ocupado y  $s$  un OM desocupado relacionados mediante la excitación  $b \rightarrow s$ , de la matriz de CIS<sup>106</sup> en la ecuación (3.2), corresponden a estados singletes y tripletes respectivamente y se evalúan como sigue:

$$^1H_{ar} = \varepsilon_r - \varepsilon_a - (ar | ar) + 2(ar | ra), \quad (3.3)$$

$$^1H_{ar,bs} = 2(br | sa) - (br | as), \text{ excepto } a = b \text{ y } r = s, \quad (3.4)$$

$$^3H_{ar} = \varepsilon_r - \varepsilon_a - (ar | ar), \quad (3.5)$$

$$^3H_{ar,bs} = -(br | as), \text{ excepto } a = b \text{ y } r = s. \quad (3.6)$$

Los elementos de matriz bielectrónicos ( $ar || bs$ ) representan las integrales de repulsión bielectrónicas entre los OMs relacionados y  $\varepsilon$  los autovalores<sup>74,106</sup>. Los elementos de matriz de Coulomb entre los OMs se calculan como sigue:

$$(ar || bs) = \sum_{\mu\nu} c_{\mu a} c_{\nu b} c_{\mu r} c_{\nu s} (\mu\mu | \nu\nu) \quad (3.7)$$

donde  $c$  representa los diferentes coeficientes de expansión de los OMs en las bases atómicas<sup>51</sup>. En la ecuación 3.7 se considera la aproximación usual CNDO<sup>56</sup>, descrita en la ecuación 1.17.

El algoritmo implementado consiste en introducir una energía de corte (*cutoff*) para seleccionar las CES, según se muestra en la Figura 3 de la sección 2.1. La idea se sustenta en que todas las CES que pueden ser significativas para el espectro deben aparecer representadas por elementos de matriz con energías cercanas a la energía de ionización del sistema. Primero, se calculan todas las configuraciones posibles de los elementos de matriz diagonal  $H_{ar}$ , en un número igual a  $n_{occ} (n - n_{occ})$  donde  $n$  corresponde al número de OA de valencia con  $n_{occ}$  OA ocupados. Seguidamente, las CES se ordenan en forma creciente de acuerdo a su energía  $H_{ar}$  y se les asigna un índice  $\sigma$  creciente (así todas las  $H_{ar}$  ahora corresponden a las  $H_\sigma$ ). A continuación se calculan todas las diferencias de energías entre cada CES en forma consecutiva ( $\Delta(H_{\sigma-1}) = H_\sigma - H_{\sigma-1}$ ;  $\sigma \neq 1$ ). Inicialmente, se toma un subconjunto de estas, determinado por  $\{H_1; \dots; H_i\}$  tal que  $H_i \leq PI$ , con el fin de identificar el máximo de estas diferencias (mayor *gap*)  $\Delta(H_{\sigma\_máx}) = \max\{\Delta(H_1); \dots; \Delta(H_i)\}$  en el

mismo. Nótese, que el intervalo seleccionado contiene todos los elementos de matriz con energías menores que potencial de ionización de Koopmans<sup>46</sup> (PI) del sistema. El máximo de las diferencias encontrado en cada sistema calculado  $\Delta(H_{\sigma\_máx})$ , se utiliza entonces como el valor límite superior permisible de las diferencias correspondientes a los elementos de matriz  $H_{\sigma}$  en el subconjunto de los elementos restantes  $\{H_{i+1}; \dots; H_{\sigma}\}$ . Bajo estas condiciones, se busca en este subconjunto el elemento de matriz  $H_k$  como la energía de corte (o el *cutoff gap*) que establece el tope superior de los elementos diagonales de la matriz CIS a considerar finalmente en el cálculo. Esto se logra buscando el término de menor valor de  $\sigma$  ( $\sigma = k$ ) en el subconjunto tal que se cumpla  $\Delta(H_k) \leq \Delta(H_{\sigma\_máx})$ . Como es de esperar, aquellos  $H_{\sigma}$  con energías superiores ( $\sigma > k$ ) están usualmente relacionadas con los OM's de valencia más profundos o de más baja energía del sistema. De esta manera, nuestra base para CIS contiene todas aquellas CES con  $H_{\sigma} < H_k$  formando el conjunto total  $\{H_1; \dots; H_k\}$ .

El procedimiento descrito se ilustra en la Figura 4 mediante la representación de las energías de excitación de los estados singletes del benceno, naftaleno y pentaceno obtenidas mediante el Hamiltoniano CNDOL/ICS (Figura 1 A, B y C, respectivamente). Estas moléculas han sido escogidas para mostrar la influencia del tamaño de la base atómica sobre la selección de las CES (espacio activo) mostrando la considerable mejoría del cálculo CIS en dependencia de este aspecto. En las secciones siguientes se mostrarán las energías de excitación predichas para estas moléculas con los tres Hamiltonianos escogidos. El gráfico a la izquierda en cada figura (barras horizontales) es una representación esquemática de las energías  $\Delta(H_{\sigma})$  respecto al índice  $\sigma$  de las CES. El panel de la derecha muestra los cambios en el espectro de absorción al incrementarse el tamaño de la matriz de CIS. La intensidad de absorción para cada transición electrónica se ha calculado a partir de la expresión habitual de la fortaleza del oscilador:

$$f_{\xi} = \frac{2m\omega}{\hbar e^2} \left| \langle \Psi_{\xi} | \hat{D} | \Phi_0^{CNDOL} \rangle \right|^2 \quad (3.8)$$

donde  $\omega$  es la frecuencia calculada de cada excitación electrónica y las bandas del gráfico se han simulado según la expresión:

$$I(\hbar\omega) \approx \sum_{\xi} f_{\xi} \delta(\hbar\omega - E_{\xi}) \quad (3.9)$$

En la ecuación 3.8,  $\hat{D} = e \sum_{a,r} (a | \vec{r} | r)$  representa el operador del momento dipolo calculado para cada transición electrónica del sistema molecular.

La función de Dirac  $\delta$  garantiza la conservación de la energía del proceso óptico y cada línea de absorción se simula utilizando funciones Gaussianas con un ancho de 0.15 eV (como desviación estándar). La densidad de los estados obtenidos por CIS (DE-CIS) han sido superpuestas en este gráfico mediante líneas discontinuas. De esta manera se ilustran las bandas de estados electrónicos independientemente de que su activación o no mediante la absorción de un fotón, así como la influencia sobre el espectro de las contribuciones vibracionales esperadas. Las líneas verticales señalan la posición de los máximos de absorción observados experimentalmente (en fase gas) para el benceno, naftaleno y pentaceno<sup>107</sup>. La fortaleza relativa de las transiciones observadas se señalan explícitamente con letras sobre cada línea.

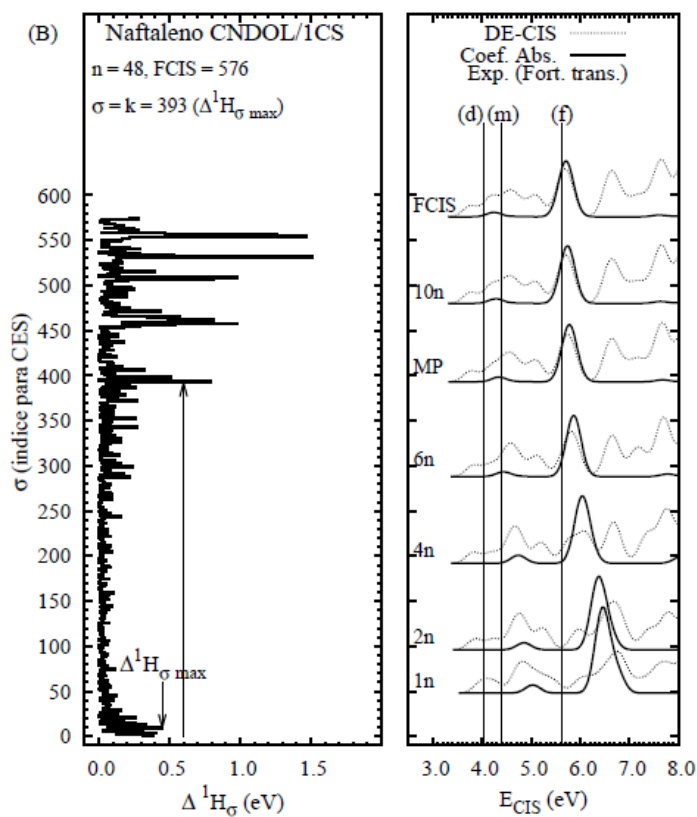
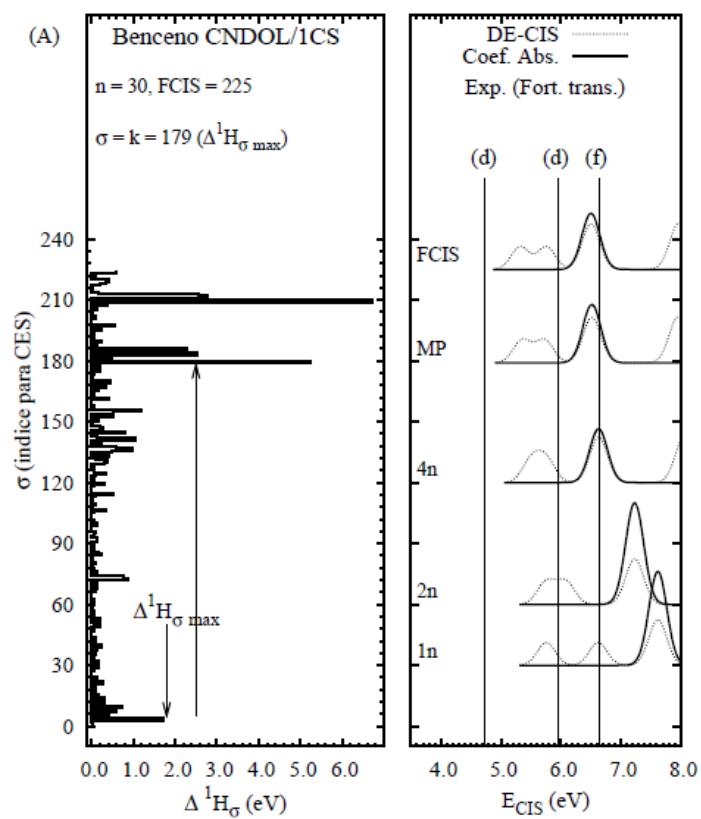
Los espectros simulados en la Figura 4 muestran una estrecha dependencia entre las energías de excitación vertical y el tamaño de la matriz de CIS. Todos los ejemplos exhiben un corrimiento al rojo del máximo observado cuando se aumenta la dimensión de CIS. Debe notarse también que con el aumento del espacio activo la DE-CIS muestra nuevos picos en las zonas de más baja energía del espectro. Los gráficos de la izquierda muestran que el valor  $\Delta(H_{\sigma \text{ máx.}})$  se obtiene alrededor de los valores iniciales de los elementos de matriz  $H_{\sigma}$ . Sin embargo, el valor de  $\sigma = k$  (índice para las CES) que se predice para construir la matriz de CIS varía al pasar del benceno al pentaceno.

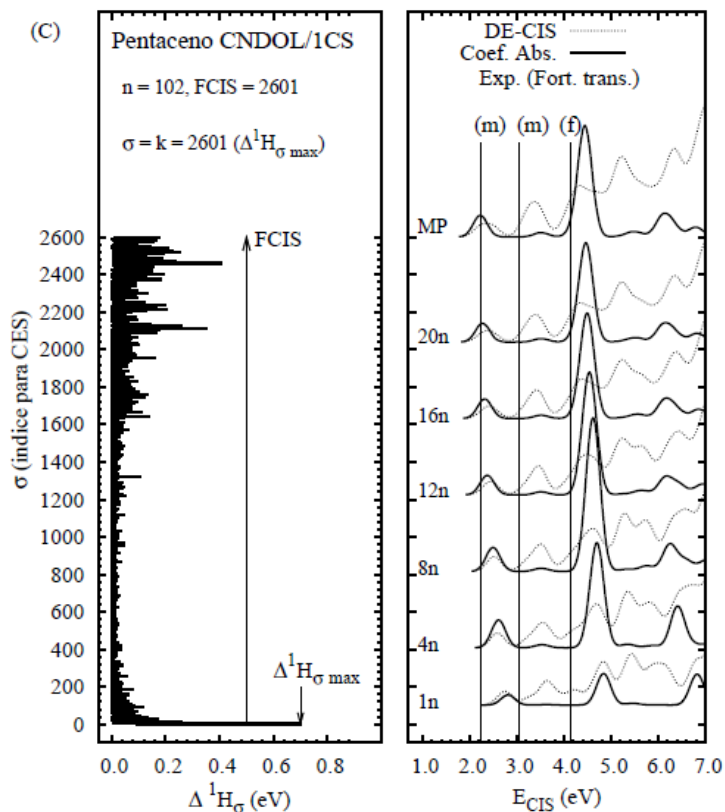
Examinando inicialmente el espectro de absorción que se predice para la molécula de benceno, nos percatamos que necesitamos considerar al menos las primeras 120 CES ( $4n$ ) para obtener un resultado confiable. En efecto, mediante la selección de la energía de corte (*cutoff gap*) propuesta, el valor de  $k$  es 179. El espectro calculado que representa la “Mejor Predicción” del método en comparación con los datos experimentales de referencia se señala como ‘MP’ (gráfico de la derecha en la Figura 4.A).



En el caso del naftaleno, Figura 4.B, la base atómica utilizada con CNDOL es aún relativamente pequeña ( $n=48$ ). En este caso el índice  $k$  predicho es 393, el cual es mayor que  $6n$ . El espectro de absorción señalado como MP no muestra pico en la zona correspondiente a la primera transición experimental, mientras que las siguientes líneas experimentales se reproducen adecuadamente. Los reportes indican que muchos de los métodos *ab initio* también sobrestiman la energía del primer estado singlete permitido para esta molécula<sup>15,92,108</sup>. Por otro lado, es posible esperar que la densidad de estados que aparece en esta zona que corresponde a excitaciones prohibidas por la simetría de los estados electrónicos implicados (según se muestra en el gráfico DE-CIS) sea un indicativo de la posibilidad real de absorción de fotones en condiciones experimentales debido a la perturbación de movimientos vibracionales. Esto nos muestra la importancia de utilizar una representación de DE-CIS como instrumento para predecir el comportamiento de moléculas excitadas. En el caso del pentaceno, la mejor predicción se consigue al considerar todos las posibles CES. Es importante destacar que las líneas que representan la absorción de mayor intensidad experimental se predicen adecuadamente para el naftaleno y el pentaceno, con un pequeño corrimiento al azul de 0.2 y 0.05 eV, respectivamente.

Los ejemplos anteriores nos muestran que la confiabilidad de una descripción apropiada de los estados excitados en sistemas poliatómicos también depende del tamaño de la base atómica que se utilice para representar la función de onda del sistema. Este resultado es esperable en la misma medida en que se utilicen métodos consistentes teóricamente. Así mismo es conocido que en moléculas pequeñas los procedimientos de cálculo más exactos necesitan grandes conjuntos de base para aproximarse a los resultados experimentales. Bajo estas circunstancias, los Hamiltonianos aproximados, como el CNDOL que se presenta, se muestran esencialmente como una oportunidad confiable para modelar sobre todo grandes sistemas, los que son comúnmente incosteables con métodos *ab initio*.





**Figura 4.** Espectros de absorción simulados (gráfico a la derecha) a partir de los cálculos CNDOL/1CS de energías de excitación del benceno (A), naftaleno (B) y pentaceno (C) para diferentes dimensiones de la matriz de CIS. Los gráficos de barras horizontales (izquierda) representan las  $\Delta(^1H_\sigma)$  respecto al índice  $\sigma$  para las CES. Las flechas muestran el  $\Delta(^1H_{\sigma \max})$  (hacia abajo) y el valor  $\sigma_{\max}$  predicho (hacia arriba) para construir la matriz CIS. El espectro calculado señalado como ‘MP’ indica la “Mejor Predicción” en comparación con los datos experimentales. Las líneas verticales (gráfico de la derecha) ilustran la posición de los máximos de absorción experimentales en fase gas<sup>107</sup>.

### 3.3. Contribución de Coulomb e Intercambio a la excitación electrónica

Las expresiones (3.3) y (3.5), así como cualquier representación matricial de los elementos de matriz diagonales de CIS<sup>24,51</sup> para calcular excitaciones electrónicas, revelan la importancia de considerar el efecto de las interacciones electrónicas mediante las integrales de Coulomb  $(ar|ar) = J_{ar}$  e intercambio  $(ar|ra) = K_{ar}$ . Estos valores de energía aparecen para cada estado excitado como una corrección de las diferencias entre los autovalores de la función de onda monoeléctronica  $(\varepsilon_r - \varepsilon_a)$  obtenidos en el proceso auto-consistente.

Por otro lado, es conocido que los elementos de matriz de densidad electrónica ( $p_{\mu\nu}^{\xi}$ ) de cada estado excitado ( $\xi$ ) se obtienen en CNDOL mediante<sup>36</sup>:

$$p_{\mu\nu}^{\xi} = \sum_{\sigma=1}^N a_{\sigma\xi}^2 p_{\mu\nu}^{\sigma} \text{ donde } p_{\mu\nu}^{\sigma} = \sum_{i=1}^n n_i^{\sigma} c_{i\mu} c_{i\nu} \quad (3.10)$$

representa el elemento de matriz densidad del estado electrónico de referencia  $\sigma$ . En ambas ecuaciones,  $\mu$  y  $\nu$  representan los OA que forman el OM  $i$ ;  $a_{\sigma\xi}$  los coeficientes de expansión de CIS para el estado excitado  $\xi$  y  $n_i$  la ocupación del OM (ecuación 1.8).

Siguiendo estas mismas relaciones, también es posible interpretar el valor de las integrales de repulsión electrónica sobre la energía de cada estado excitado obtenidas mediante el procedimiento CIS. Consecuentemente, la energía de contribución de Coulomb e Intercambio (Coulomb-Exchange (CE) según sus siglas en inglés) para cada transición electrónica se puede expresar mediante (3.11) y (3.12) para los estados excitados singletes y tripletes, respectivamente.

$${}^1E_{\xi}^{CE} = - \sum_{\sigma=1}^N a_{\sigma\xi}^2 (J_{ar} - 2K_{ar})_{\sigma} \quad (3.11)$$

$${}^3E_{\xi}^{CE} = - \sum_{\sigma=1}^N a_{\sigma\xi}^2 (J_{ar})_{\sigma} \quad (3.12)$$

De acuerdo con estas expresiones, la energía CE puede asociarse a efectos de estabilización que brindan las interacciones electrónicas de cada excitación respecto a la diferencia de energía de los auto-valores correspondientes a los OMs involucrados. En el caso de excitaciones a las que solo contribuye un determinante monoexcitado ( $\sigma$ ), la energía CE solo dependerá de la interacción entre el OM donador y el aceptor. En cambio, al igual que se conciben los elementos de matriz de densidad electrónica, la suma de los cuadrados de los coeficientes de expansión ( $a_{\sigma\xi}^2$ ) obtenidos mediante la CIS proporciona el carácter colectivo de una excitación electrónica en el valor de CE. Por otro lado, las integrales bielectrónicas aportarán la contribución energética de los efectos de distribución de cargas que tienen lugar durante la transición debido a la separación promedio entre las funciones involucradas. Consecuentemente, es de esperar que un valor elevado de CE implique una gran atadura de las cargas entre el estado excitado y el estado base, y viceversa.

Por consiguiente, el valor de la contribución CE que se propone, nos permite conocer acerca de los tipos de transiciones electrónicas en una molécula, así como su carácter de transferencia de carga (TC). Más aún, en el caso de grandes sistemas poliatómicos y/o de agregados moleculares, donde las excitaciones involucran un gran número de OM, el valor de CE puede caracterizarlas en dependencia de la redistribución de las cargas asociada al cambio de estado electrónico.

### **3.4. Evaluación del método CNDOL en un conjunto de moléculas de referencia**

Tradicionalmente, la validación de los métodos computacionales requiere utilizar un conjunto de moléculas que presenten datos de referencia confiables de la o las propiedades a predecir. En este sentido se dispone de un gran número de moléculas de pequeño y mediano tamaño cuyos datos termoquímicos experimentales sirven para evaluar la precisión con la que los métodos mecánico cuánticos predicen propiedades del estado base<sup>109</sup>. Sin embargo, examinar los estados electrónicos excitados de moléculas es un trabajo más incierto. Los datos experimentales de energías de excitación son tomados a partir de los máximos de absorción observados en espectros UV-vis, donde las bandas se encuentran frecuentemente solapadas y el espectro en muchos casos solo puede obtenerse en solución en lugar de en fase gas. Estos problemas son pronunciados para cromóforos de gran tamaño molecular, los cuales con frecuencia presentan propiedades fotoquímicas interesantes a describir.

Por otro lado, los métodos computacionales comúnmente calculan las energías de excitación vertical a partir de las geometrías de equilibrio (mínimo) moleculares. En tal caso, se desprecia la influencia de una SEP del estado excitado que favorezca cruces entre sistemas (intercepción cónica), siendo este factor esencial en la descripción de propiedades fotoquímicas en este tipo de sistemas. Una descripción confiable de estos fenómenos es muy costosa computacionalmente aún para moléculas pequeñas<sup>110</sup> y llegan a ser imposibles para modelos de soluciones, sólidos o proteínas. Aun así, la literatura manifiesta el progreso en trabajos donde se acoplan algoritmos y métodos de estructura electrónica menos costosos para predecir la SEP de estados excitados<sup>111</sup>.

Conociendo tales restricciones, los métodos para el cálculo de estados excitados también han sido evaluados en su desarrollo y se han utilizado algoritmos de parametrización para aquellos con mayor nivel de aproximación. Especial atención merece el trabajo de evaluación crítica del método TD-DFT comparado con los métodos semiempíricos aproximados TD-DFT-TB, ZINDO/S y PM3/S realizado por Fabian y colaboradores<sup>112</sup>. Ellos reflejan la necesidad de buscar algoritmos simples, que demanden menor costo computacional, que proporcionen una adecuada predicción del espectro y los cambios que en ellos se producen en sistemas cromofóricos. En el estudio se emplea una serie de compuestos retadores para los métodos teóricos por su conocida dificultad para reproducir las energías de excitación. El análisis se basó en la desviación media absoluta (DMA) entre las energías de excitación calculadas y la energía correspondiente a los máximos de los espectros en solución de *n*-hexano de los compuestos. En general, el método TD-DFT reproduce adecuadamente los datos experimentales y con una DMA inferior a los métodos comparados. Además, se describen detalladamente las potencialidades y limitaciones de cada método de acuerdo con lo esperado según su formalismo. Así, los autores concluyen que todos estos métodos deben ser examinados para su aplicación en un sistema de interés.

Recientemente, el grupo del profesor Thiel propone datos de referencia de energías de excitación calculados computacionalmente al más alto nivel *ab-initio* posible; CASPT2, CC2, CCSD y CC3<sup>15</sup>. Para ello reunió un conjunto de 28 moléculas orgánicas que cubren las clases de cromóforos más importantes, incluyendo hidrocarburos alifáticos y aromáticos insaturados, heterociclos aromáticos, aldehídos, cetonas, amidas y bases nitrogenadas. Todos los cálculos de los estados excitados de valencia y las propiedades monoeléctricas se obtuvieron para una base triple zeta con polarización (TZVP) considerada como mínima necesaria en términos de precisión. Sin embargo, se discuten los casos de estados excitados para los cuales esta base aparece insuficiente. De igual manera que en el estudio anterior, los resultados se evalúan estadísticamente y se valoran con relación al método aplicado.

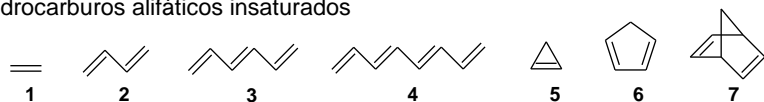
Utilizando estos datos de referencia, conocidos como la mejor predicción teórica (MPT) para ese conjunto de moléculas, el mismo grupo de investigadores extendió la evaluación al resto de los métodos mecano cuánticos más ampliamente conocidos en la literatura<sup>16,38,113</sup>. El método TD-DFT, ahora evaluado para diferentes funcionales, junto a la alternativa

DFT/MRCI para considerar los efectos de correlación estática, generalmente muestra pequeñas DMA siendo el método DFT/MRCI el más adecuado<sup>113</sup>. El examen estadístico de estos métodos no incluyó estados de transferencia de carga (TC) y estados de Rydberg puros dado al conocido fallo de TD-DFT para la descripción de los mismos<sup>23,24</sup>.

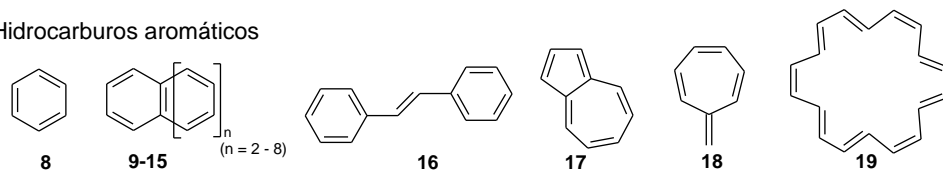
Un trabajo reciente de este grupo hace renacer la utilidad de los métodos semiempíricos para obtener una descripción confiable de los estados electrónicos excitados de grandes sistemas moleculares<sup>38</sup>. En este caso, los métodos parametrizados, basados en NDDO e INDO, fueron evaluados de acuerdo con las limitantes de cada aproximación para el mismo conjunto de moléculas utilizando la MPT como referencia. Los métodos NDDO mejorados mediante correcciones de ortogonalización OMx (OM<sub>1</sub>, OM<sub>2</sub> y OM<sub>3</sub>) resultan ser la mejor elección para estas moléculas pequeñas y de mediano tamaño. Debido al tratamiento de CI incluido en estos métodos, la composición de la función de onda obtenida es cualitativamente comparable con las provenientes de métodos *ab-initio* multi-configuracionales. Por otro lado, los métodos basados en INDO, utilizando CIS, describen razonablemente bien aquellos estados de valencia excitados determinados por excitaciones simples. Consecuentemente, la eficiencia de estos métodos semiempíricos es relativa al tamaño de la función de onda (multi-determinantes) utilizada, aunque todos implican un costo computacional menor que los métodos TD-DFT y *ab-initio*<sup>38</sup>.

En el presente estudio se evalúan los Hamiltonianos CNDOL propuestos utilizando esencialmente el conjunto de moléculas descritos por Fabian<sup>112</sup> y Thiel<sup>15</sup>. El conjunto fue ampliado incluyendo 2 de los compuestos orgánicos con átomos de azufre (tiofeno y 2,2'-bistiofeno) evaluados en estudios previos<sup>114</sup>, y 5 hidrocarburos aromáticos de la serie de poliacenos lineales (n = 3, 4, 6, 7, 8 según Figura 5). Las moléculas seleccionadas (50 en total) fueron agrupadas por su funcionalidad química comprendiendo los conjuntos de: hidrocarburos insaturados (alifáticos y aromáticos); heterociclos aromáticos; aldehídos, cetonas y amidas; grupos nitro, nitroso, azo y cationes; y bases nitrogenadas (ver Figura 5). Las geometrías de estado base de todas las moléculas fueron optimizadas al nivel de teoría MP2/4-31G(p,d) imponiendo la mayor simetría posible correspondiente al grupo puntual.

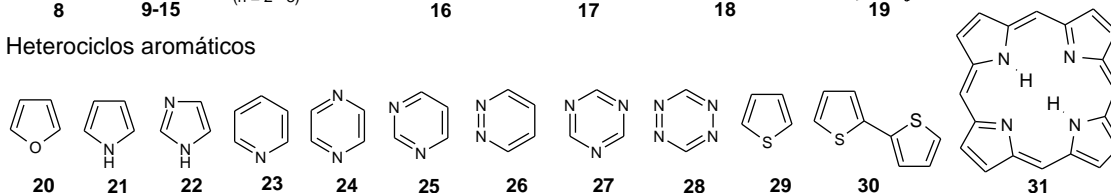
Hidrocarburos alifáticos insaturados



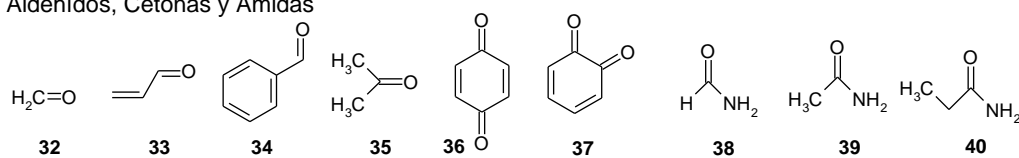
Hidrocarburos aromáticos



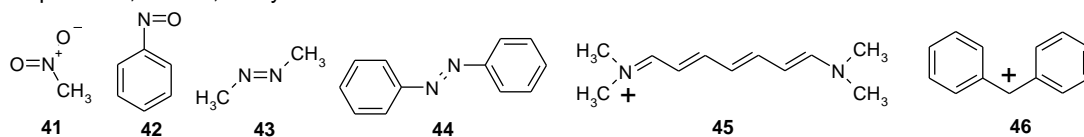
Heterociclos aromáticos



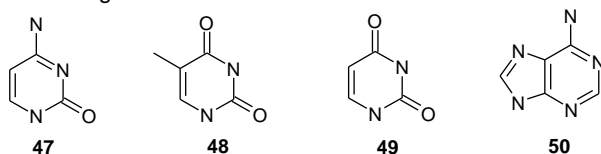
Aldehídos, Cetonas y Amidas



Grupos nitro, nitroso, azo y cationes



Bases nitrogenadas



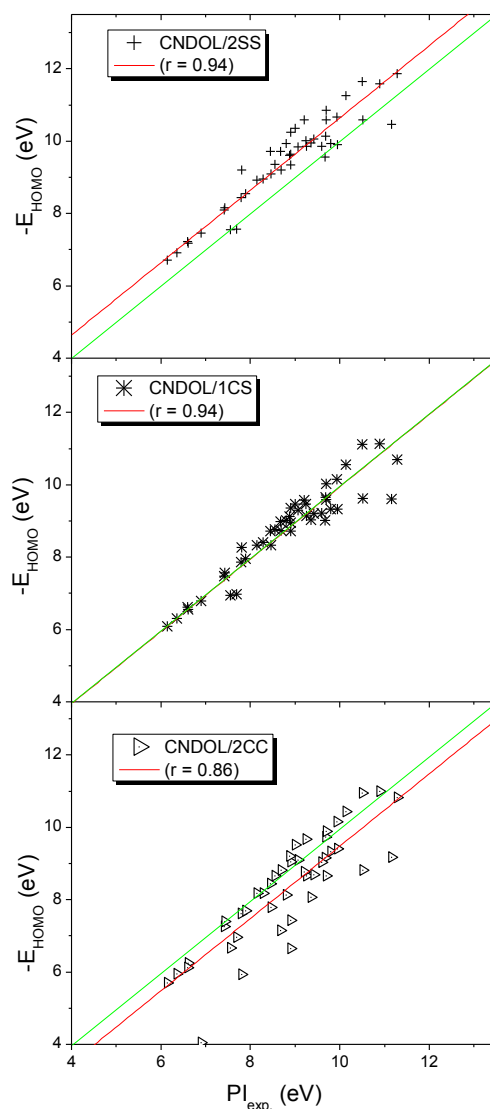
1-Eteno	14- Heptaceno	27- s-Triazina	40- Propanamida
2- E-Butadieno	15- Octaceno	28- s-Tetrazina	41- Nitrometano
3- E-Hexatrieno	16- <i>trans</i> -Estilbeno	29- Tiofeno	42- Nitrosobenceno
4- E-Octatetraeno	17- Azuleno	30- 2,2'-Ditiofeno	43- Azometano
5- Ciclopropeno	18- Heptafulveno	31- Porfirina	44- Azobenceno
6- Ciclopentadieno	19- [18] Anuleno	32- Formaldehído	45- Cianina*
7- Norbornadieno	20- Furano	33- Acroleína	46- Difenilmetonio
8- Benceno	21- Pirrol	34- Benzaldehído	47- Citosina
9- Naftaleno	22- Imidazol	35- Acetona	48- Timina
10- Antraceno	23- Piridina	36- <i>p</i> -Benzoquinona	49- Uracilo
11- Naftaceno	24- Pirazina	37- <i>o</i> -Benzoquinona	50- Adenina
12- Pentaceno	25- Pirimidina	38- Formamida	
13- Hexaceno	26- Piridazina	39- Acetamida	

**Figura 5.** Conjunto de moléculas consideradas en la evaluación del método.

\* Catión 4. N, N, N', N' – tetrametil-1,7-diamino-2,4,6-heptatrieno.



Antes de realizar un análisis exhaustivo de las energías de excitación electrónica obtenidas por CNDOL que nos permita evaluar al método, así como su factibilidad por grupos de moléculas, consideramos necesario valorar en qué medida la función de onda aproximada describe el estado base del sistema en estudio. Si bien una representación adecuada de la función base no garantiza una buena predicción de los estados excitados, el caso contrario implica una incorrecta descripción de la realidad física. En el presente estudio, tal estimación ha sido evaluada para los Hamiltonianos CNDOL propuestos, mediante los PI moleculares obtenido en el procedimiento auto-consistente, aplicando el conocido teorema de Koopmans ( $PI = -E_{HOMO}$ )<sup>46</sup>. Esta es una herramienta sencilla y es común utilizarla, junto con otras medidas, para estimar la utilidad de los métodos computacionales<sup>109,115</sup>. En la Figura 6 se muestra gráficamente las curvas de regresión lineal alcanzadas entre los valores de PI obtenidos para cada molécula utilizando los tres Hamiltonianos CNDOL y los PI reportados experimentalmente. La regresión fue ajustada a pendiente unitaria en cada caso. Una inspección general muestra una tendencia lineal correcta de los resultados, siendo los Hamiltonianos CNDOL/2SS y CNDOL/1CS los de mayor coeficiente de correlación (> 0.9). Los valores más desviados obtenidos con el Hamiltoniano CNDOL/2CC pudieran estar relacionados con una convergencia no adecuada de la función de onda en el proceso auto-consistente. Sin embargo, la consistencia teórica de esta aproximación se ve reflejada al situarse la mayor cantidad de puntos sobre la línea de mejor regresión (verde). Los valores del intercepto muestran que el Hamiltoniano CNDOL/2SS tiende regularmente a sobreestimar los PI. En cambio, la aproximación CNDOL/1CS ofrece una reducción de este error sistemático. Las desviaciones mayores se encuentra regularmente en aquellas moléculas de mayor PI (> 10 eV).



**Figura 6.** Regresión lineal (en rojo) entre el módulo de la energía del HOMO ( $-E_{\text{HOMO}}$ ) obtenido por los Hamiltonianos CNDOL y el correspondiente PI experimental<sup>116,117</sup>. La regresión se ajustó considerando pendiente unitaria. Las líneas en verde representan la mejor regresión esperada.

En la Tabla 2 se presentan los datos del análisis de regresión lineal obtenido, así como el intervalo de confianza {IC} de la media, descritos para un 95% de significación. Estos datos permitieron seleccionar aquellas moléculas de mayor desviación (fuera del {IC}) en la predicción según el Hamiltoniano CNDOL utilizado. Los resultados se exponen en la misma tabla de acuerdo al grupo de moléculas. Conforme a la representación en la Figura 6, el Hamiltoniano CNDOL/2SS sobreestima regularmente los valores de PI esperados,

reflejando un mayor número de irregularidades en moléculas que contienen átomos de oxígeno y nitrógeno. Esta última característica es común para el Hamiltoniano CNDOL/1CS. Sin embargo, el análisis de regresión lineal muestra en este caso que el intercepto no resultó ser distinto de cero. La similitud en el número de moléculas encontradas fuera del {IC} en ambos Hamiltonianos nos indica un error sistemático sobre las mismas e independiente del valor medio de las desviaciones (intercepto) respecto al valor experimental. Es importante mencionar que las mayores desviaciones se encuentran en las moléculas más pequeñas, para las cuales es conocido que el uso de una base mínima es una representación muy pobre de la función molecular<sup>15</sup>.

**Tabla 2.** Análisis de regresión lineal entre el módulo de la energía del HOMO ( $-E_{\text{HOMO}}$ ) obtenidos por los Hamiltonianos CNDOL y el correspondientes PI experimental. Las moléculas con ( $-E_{\text{HOMO}}$ ) fuera del intervalo de confianza se señalan de acuerdo a sus grupos.

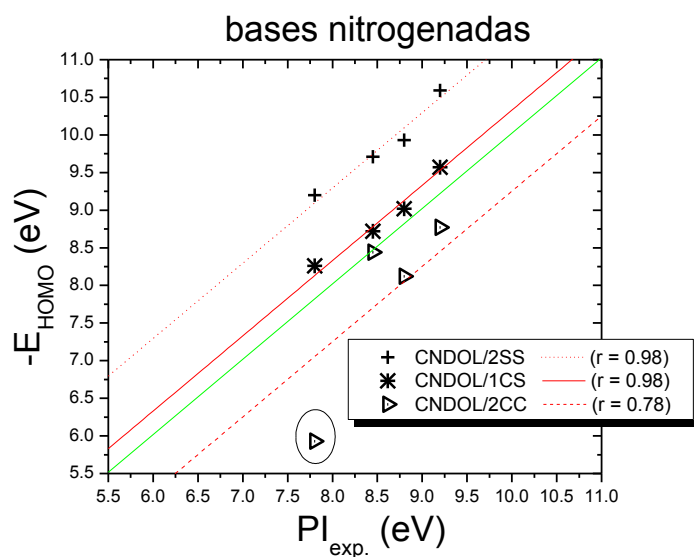
	CNDOL/2SS	CNDOL/1CS	CNDOL/2CC
<b>Intercepto <math>\pm</math> error estándar</b>	$0.65 \pm 0.07$	-0.04	$-0.51 \pm 0.11$
<b>R</b>	0.94	0.94	0.86
<b>{IC}</b>	$\{+0.52 \leftrightarrow +0.79\}$	$\{-0.17 \leftrightarrow +0.09\}$	$\{-0.74 \leftrightarrow -0.28\}$
<i>Moléculas fuera del intervalo de confianza</i>			
<b>Hidrocarburos insaturados</b>	1, 5, 11, 18	1, 5, 11, 18	1, 8, 11
<b>Heterociclos aromáticos</b>	21, 22, 26, 27, 28	22, 24, 26, 27	20, 21, 22, 24, 27, 28, 29, 31
<b>Aldehídos-cetonas-amidas</b>	34, 36, 37, 38	34, 36, 37, 38, 39	38
<b>Nitro-nitroso-azo-cationes</b>	42, 43	41, 42, 43	42, 43
<b>Bases nitrogenadas</b>	47, 48, 49, 50	49, 50	50

\* **r** representa el coeficiente de correlación, **{IC}** es el intervalo de confianza para la regresión (95 % de significación).

El Hamiltoniano CNDOL/2CC muestra un intercepto inferior al valor esperado al tener en cuenta el conjunto completo de moléculas en el análisis. Este resultado está relacionado con el hecho de que todas las moléculas fuera del {IC} presentan desviaciones por debajo del límite inferior del propio intervalo. Este Hamiltoniano no describe adecuadamente los PI de

los heterociclos aromáticos, sin embargo la predicción es correcta en moléculas que contienen grupos aldehídos, cetonas y amidas.

Las bases nitrogenadas escogidas aparecen como moléculas de difícil predicción de los PI correspondientes. Como se observa en la Figura 7, el análisis de regresión lineal para este conjunto brinda una alta correlación de los valores, a pesar de las desviaciones del intercepto. Sin embargo, los Hamiltonianos CNDOL/2SS y CNDOL/1CS muestran un error sistemático por encima del valor esperado. Estas características sugieren una tendencia adecuada en la representación de la realidad física del fenómeno que se modela. En cambio, la tendencia es diferente para el CNDOL/2CC, para el cual se evidencia un marcado error en la predicción del PI de la anilina (50) como se señala.



**Figura 7.** Regresión lineal (en rojo) entre el módulo de la energía del HOMO ( $-E_{HOMO}$ ) obtenido por los Hamiltonianos CNDOL y el correspondiente PI experimental<sup>117</sup> para el conjunto de bases nitrogenadas. La regresión se ajustó considerando pendiente unitaria. La línea en verde representa la mejor regresión esperada. En círculo transparente se marca el valor desviado ( $-E_{HOMO}$ ) obtenido por CNDOL/2CC para la anilina.

Como se menciona anteriormente, la evaluación de los PI según Koopman no basta para concluir sobre el comportamiento de la función de onda predicha para el estado base. Una descripción más completa, que implique comparar el resto de los auto-valores, los auto-vectores y la energía total del sistema, resultaría improductiva para el nivel de

aproximación del método y costosa para el conjunto de moléculas que se estudia. Consecuentemente, esta información se utilizará en nuestro estudio como complemento para juzgar a los Hamiltonianos en su factibilidad para predecir estados excitados electrónicos.

En las Tablas 3.a-3.e, se muestran todos los compuestos junto a las energías de transición electrónicas calculadas de los estados singletes correspondientes, comparadas con datos experimentales y teóricos. Debido al volumen de datos, la propia tabla se ha dividido de acuerdo con los grupos de moléculas seleccionados: Tabla 3.a. Hidrocarburos insaturados, Tabla 3.b. Heterociclos aromáticos, Tabla 3.c. Aldehídos, cetonas y amidas, Tabla 3.d. Grupos nitro, nitroso, azo y cationes y Tabla 3.e. Bases nitrogenadas. Los datos experimentales escogidos corresponden preferiblemente a los máximos de absorción bien definidos en fase gas según los reportes de la literatura. En los casos necesarios, se utilizan datos de los espectros en solución obtenidos en solventes no polares. Los datos teóricos corresponden en su mayoría a los de MPT reportados previamente<sup>15</sup>, donde solo se describen estados excitados de valencia. En los casos de no existir este reporte en fuentes tomadas como referencia se asumen resultados teóricos obtenidos por métodos *ab initio* semejantes. Para las moléculas de mayor tamaño, fundamentalmente aquellas reportadas por Fabian, se asumen generalmente los resultados TD-DFT (B3LYP/6-31+G(p)) obtenidos por el mismo autor como MPT. Sin embargo, estudios posteriores evidencian que el método CIS(D) describe mejor las energías de excitación vertical correspondientes a la transición 0-0 en hidrocarburos aromáticos de mayor tamaño molecular<sup>118</sup>. Así, para estas moléculas, la MPT para la energía de estos estados fue sustituida por los valores obtenidos mediante CIS(D).

Con el propósito de establecer una comparación directa entre métodos semejantes, en las tablas se reportan las energías de excitación vertical de acuerdo con su asignación obtenida previamente por los métodos PM3/S, OM2 e INDO/S. Estos tres métodos aproximados se encuentran entre los que mayormente se han aplicado en la literatura<sup>3,18,112,119,120</sup>. Según los reportes para el conjunto de moléculas escogidos por el grupo de Thiel, los resultados PM3/S y OM2 fueron calculados con el código MNDO99<sup>121</sup> desarrollado en el propio grupo<sup>38</sup>. Como aproximación estándar, los autores escogen el tratamiento CISDTQ (según

las siglas en inglés), que incluye todas las posibles excitaciones simples, dobles, triples y cuádruples relativas al determinante obtenido en el procedimiento auto-consistente considerando las capas cerradas. Se selecciona un espacio activo canónico que incluye todos los OM ocupados y desocupados de simetría  $\pi$  para describir las excitaciones  $\pi$ - $\pi^*$  y adicionalmente los OM ocupados de los pares de electrones libres para las excitaciones  $n$ - $\pi^*$ . En cambio, los resultados INDO/S, y la variante INDO/S2 reparametrizado especialmente para los compuestos que contiene átomos de oxígeno, se obtuvieron con el programa ZINDO-MN<sup>122</sup> con la expresión de Mataga-Nishimoto para las integrales de repulsión electrónica de dos centros<sup>38</sup>. En este caso, el número de CES considerado en el cálculo CIS se restringe a 100 de acuerdo con la “ventana” de orbitales activos localizados simétricamente alrededor de los orbitales frontera HOMO y LUMO. Para aquellas moléculas reportadas por Fabian<sup>112</sup>, que no coinciden con las reportadas por Thiel<sup>15</sup>, la comparación se estableció a partir de las energías de excitación PM3/S y ZINDO/S (equivalente a INDO/S) reportados por este autor utilizando el paquete Gaussian 98<sup>123</sup>. Estos cálculos se realizaron utilizando las opciones implícitas del paquete Gaussian, obteniendo el mismo tamaño de “ventana” de orbitales activos que con ZINDO-MN, 10 OM ocupados de mayor energía y 10 OM desocupados de menor energía. En la propia Tabla 3 se muestran los valores de desviación media absoluta respecto al valor experimental (DMA vs Exp.) y teórico (DMA vs MPT) debajo de las columnas correspondientes a cada compuesto examinado.

Los resultados CNDOL reportados se obtuvieron considerando el valor óptimo de CES ( $\sigma = k$ ) que se selecciona automáticamente para cada sistema de acuerdo con el procedimiento explicado anteriormente (sección 3.2). En las tablas del Anexo 1 se muestran los resultados obtenidos para un valor de CES igual al número de OA ( $n$ ) del sistema ( $\sigma = n$ ), según las opciones implícitas de la versión anterior del programa. Ambas versiones serán comparadas al final de esta sección mediante el análisis estadístico de los resultados. De la misma manera que en los trabajos referidos para la evaluación, la clasificación de cada transición electrónica reportada por CNDOL ha sido asignada respecto a la simetría de los estados electrónicos y a los valores relativos de fortaleza del oscilador obtenidas. Los estados excitados de las moléculas utilizadas están determinados esencialmente por transiciones

electrónicas  $n-\pi^*$  y  $\pi-\pi^*$ , aunque se especifican los casos de excitaciones que involucran orbitales  $\sigma$ . Las fortalezas del oscilador ( $f$ ) se representan (ver tablas Anexo 1) como un índice cualitativo utilizando la letra inicial para las transiciones permitidas débiles (d,  $f < 10^{-2}$ ), medias (m,  $10^{-1} < f \leq 10^{-2}$ ) y fuertes (f,  $f \geq 10^{-1}$ ). Las transiciones prohibidas se señalan con la letra ( $p$ ) en cada caso. Para el estudio se han considerado los estados excitados de valencia con energías menores de 7 eV ( $E < 7$  eV). Dado el nivel de aproximación, debe esperarse que los métodos semiempíricos describan adecuadamente los estados excitados de valencia de bajas energías<sup>38</sup>. Las predicciones de estados excitados a altas energías son inciertas aún para los métodos *ab initio*.

Los resultados serán discutidos a continuación por grupos de moléculas, basándonos esencialmente en la comparación con los datos de referencia reportados. Luego, se analizarán estadísticamente los resultados con el fin de establecer conclusiones cualitativas por conjuntos de grupos y finalmente para todas las moléculas.

**Hidrocarburos insaturados (Tabla 3.a.)** Todos los Hamiltonianos CNDOL sobreestiman fuertemente la energía de transición  $\pi-\pi^*$  del eteno (1). Esta molécula ha sido un desafío para los métodos *ab initio*, dado la mezcla existente entre el estado de valencia y un estado Rydberg<sup>15</sup>. En este caso, la energía del estado depende fuertemente de la base utilizada y una base TZVP es considerada pobre para la representación<sup>15</sup>. Así, resultaría dudoso esperar una descripción correcta de la energía correspondiente a ese estado e incluso de la energía del HOMO para la aproximación que se evalúa.

En la serie de polienos; butadieno (2), hexatrieno (3) y octatetraeno (4), la DMA es menor al predecir la energía del estado ópticamente activo ( $B_u$ ) descrito fundamentalmente por la excitación entre los orbitales HOMO y LUMO (H-L). Sin embargo, el estado oscuro ( $A_g$ ) ha sido descrito correctamente solo con la contribución de dobles excitaciones<sup>15</sup> y CNDOL sobreestima su energía a más de 1 eV. Una representación no adecuada de este estado hace imposible que el método propuesto describa la inversión en el orden de los estados, observada experimentalmente para el octatetraeno<sup>15</sup>. Las energías obtenidos por los métodos OM2 e INDO presentan los menores valores de DMA vs MPT debido a que incluyen configuraciones doble excitadas en el tratamiento CI.

Al igual que para el eteno, el primer estado excitado del ciclopropeno (5) se reporta con una dependencia marcada con la extensión de la base utilizada<sup>15</sup>. Consecuentemente, es de esperar una descripción pobre de los estados excitados mediante los métodos aproximados que se analizan. En el ciclopentadieno (6), el primer estado excitado, que aparece determinado por excitaciones simples<sup>15</sup>, se describe mejor por CNDOL cuando se utiliza un número de CES menor ( $\sigma = n$ , #OA = 26) que el valor obtenido automáticamente por el programa. La marcada disminución de la energía de la transición al aumentar el espacio de CIS, puede ser un reflejo de una mala predicción de los estados en el cálculo auto-consistente. El estado  $A_1$  para esta molécula (6), es siempre sobreestimado por el método CNDOL en relación con la contribución de dobles excitaciones descritas en tal caso<sup>15</sup>. Las transiciones  $\pi$ - $\pi^*$  del norbornadieno (7) están dominadas por contribuciones de excitaciones simples<sup>15</sup> y los Hamiltonianos CNDOL las predicen con pequeñas desviaciones.

Los cambios en el espectro del benceno en función del aumento del número de CES fueron discutidos en la sección 3.2 para el CNDOL/1CS (Figura 4). Cuando se utiliza el valor óptimo de CES para los tres Hamiltonianos evaluados, la primera transición se sobreestima y la segunda y tercera transición se subestiman regularmente. Aún así, los resultados son razonables, fundamentalmente para CNDOL/2SS y CNDOL/1CS, y los estados se describen en el orden correcto. Una descripción semejante con el Hamiltoniano CNDOL/1CS se realizó en la misma sección para el naftaleno (9) y el pentaceno (12). En el caso del naftaleno (9), a pesar de que la forma del espectro modelado es semejante a los reportes experimentales (ver Figura 4.), el orden de energía de los dos primeros estados excitados ( $E(B_{3u}) < E(B_{2u})$ ) se obtiene invertido con CNDOL. De acuerdo con la literatura<sup>22</sup>, la asignación de las dos primeras transiciones para esta molécula corresponden a una mezcla de excitaciones (H- $L_{+1}$ ) y ( $H_{-1}$ -L) para el estado  $B_{3u}$  y fundamentalmente (H-L) para el  $B_{2u}$ . La inversión errónea de la energía de estos estados ha sido utilizada para demostrar que debe incluirse un 100% del intercambio Hartree-Fock (HF) en el funcional universal ( $f_{xc}$ ) para los cálculos TD-DFT en sistemas  $\pi$ -conjugados grandes<sup>92,108</sup>. Al aumentar el tamaño molecular en la serie de poliacenos lineales ( $n = 3, 4, 5, 6, 7$  y  $8$ ), según se muestra en la Figura 4, CNDOL brinda DMA inferiores a las encontradas para el benceno y naftaleno y el orden de los estados es correcto. Es de esperar que con el aumento



del tamaño del sistema y consecuentemente del número de OA de base, y utilizando un espacio de CIS suficientemente grande, el cálculo variacional esté favorecido aún bajo las aproximaciones del método.

**Tabla 3.a.** Energías de excitaciones singletes  $\Delta E$  (eV) de todos los hidrocarburos insaturados.

Mol.	Estado	Exp <sup>a</sup>	MPT <sup>b</sup>	CNDOL			PM3/S <sup>c</sup>	OM2 <sup>d</sup>	INDO <sup>e</sup>
				2SS	1CS	2CC			
1	$^1B_{1u}(\pi-\pi^*)$	7.80	7.80	8.21	8.50	8.26	6.63	7.78	8.33
		DMA vs Exp		0.41	0.69	0.46	1.17	0.06	0.53
		DMA vs MPT		0.41	0.69	0.46	1.17	0.06	0.53
2	$^1B_u(\pi-\pi^*)$	5.96	6.18	5.86	5.76	5.42	5.45	6.22	5.97 <sup>f</sup>
	$^1A_g(\pi-\pi^*)$		6.55	7.47	7.40	6.95	4.53	5.96	6.87
	DMA vs Exp			0.10	0.20	0.55	0.51	0.26	0.01
	DMA vs MPT			0.62	0.64	0.58	1.38	0.32	0.27
3	$^1B_u(\pi-\pi^*)$	4.93	5.10	4.68	4.70	4.43	4.77	5.33	4.86 <sup>f</sup>
	$^1A_g(\pi-\pi^*)$		5.09	6.29	6.39	6.03	3.74	4.86	5.90
	DMA vs Exp			0.26	0.23	0.50	0.16	0.40	0.07
	DMA vs MPT			0.81	0.85	0.80	0.84	0.23	0.53
4	$^1A_g(\pi-\pi^*)$		4.47	5.58	5.48	5.32	3.24	4.14	5.23 <sup>f</sup>
	$^1B_u(\pi-\pi^*)$	4.41	4.66	3.99	3.95	3.87	4.35	4.77	4.20
	DMA vs Exp			0.42	0.47	0.54	0.06	0.36	0.21
	DMA vs MPT			0.89	0.86	0.82	0.77	0.22	0.61
5	$^1B_1(\sigma-\pi^*)$	6.45	6.76	5.31	5.34	5.68	5.67	5.75	6.92
		DMA vs Exp		1.14	1.12	0.77	0.78	0.70	0.47
		DMA vs MPT		1.45	1.43	1.08	1.09	1.01	0.16
6	$^1B_2(\pi-\pi^*)$	5.30	5.55	5.92	4.80	4.55	4.68	5.07	5.03
	$^1A_1(\pi-\pi^*)$	6.20	6.31	6.98	6.70	6.54	4.24	5.60	6.06
	DMA vs Exp			0.70	0.50	0.55	1.29	0.42	0.21
	DMA vs MPT			0.52	0.57	0.62	1.47	0.60	0.39
7	$1^1A_2(\pi-\pi^*)$	5.25	5.34	4.89	4.88	5.30	5.38	6.00	4.50
	$1^1B_2(\pi-\pi^*)$	5.95	6.11	5.61	5.74	5.90	6.11	6.34	5.54
	$2^1B_2(\pi-\pi^*)$	6.65		6.28	6.20	6.20	6.49	7.37	6.77

		DMA vs Exp		0.36	0.34	0.18	0.15	0.62	0.43
		DMA vs MPT		0.47	0.41	0.12	0.02	0.45	0.71
8	$1^1B_{2u}(\pi-\pi^*)$	4.90	5.08	5.49	5.36	5.50	3.19	4.48	4.71
	$1^1B_{1u}(\pi-\pi^*)$	6.20	6.54	5.73	5.73	5.73	4.90	5.94	5.96
	$1^1E_{1u}(\pi-\pi^*)$	6.94	7.13	6.77	6.52	6.23	5.88	7.16	6.51
		DMA vs Exp		0.41	0.45	0.59	1.36	0.30	0.29
		DMA vs MPT		0.53	0.57	0.71	1.59	0.41	0.52
9	$1^1B_{3u}(\pi-\pi^*)$	4.00	4.24	4.74	4.74	4.73	2.75	3.81	3.92
	$1^1B_{2u}(\pi-\pi^*)$	4.70	4.77	4.38	4.32	4.20	4.09	4.83	4.50
	$2^1A_g(\pi-\pi^*)$	5.52	5.87	5.76	5.69	5.06	3.76	5.23	5.52
	$1^1B_{1g}(\pi-\pi^*)$	5.22	5.99	5.89	5.74	5.47	4.33	5.74	5.65
	$2^1B_{3u}(\pi-\pi^*)$	5.89	6.06	5.99	5.86	5.56	5.13	6.16	5.53
	$2^1B_{2u}(\pi-\pi^*)$	6.14	6.33	6.60	6.58	6.35	5.06	6.23	5.96
	$2^1B_{1g}(\pi-\pi^*)$		6.47	7.06	6.89	6.55	5.17	6.24	6.39
	$3^1A_g(\pi-\pi^*)$	6.05	6.67	7.22	7.21	6.56	4.44	6.03	6.79
		DMA vs Exp		0.53	0.49	0.43	1.14	0.22	0.28
		DMA vs MPT		0.32	0.35	0.39	1.46	0.31	0.30
10	$1^1B_{2u}(\pi-\pi^*)$	3.38 <sup>107</sup>	3.69 <sup>22</sup>	3.41	3.35	3.22			
	$1^1B_{3u}(\pi-\pi^*)$	3.57	3.89	4.15	4.15	4.10			
	$2^1B_{3u}(\pi-\pi^*)$	4.86		4.73	4.67	4.54			
		DMA vs Exp		0.25	0.27	0.34			
		DMA vs MPT		0.27	0.30	0.34			
11	$1^1B_{2u}(\pi-\pi^*)$	2.71 <sup>107</sup>	2.9 <sup>22</sup>	2.73	2.69	2.54			
	$1^1B_{3u}(\pi-\pi^*)$	3.32	3.52	3.76	3.77	3.68			
	$2^1B_{3u}(\pi-\pi^*)$	4.52		4.82	4.74	3.89			
		DMA vs Exp		0.25	0.23	0.38			
		DMA vs MPT		0.21	0.23	0.26			
12	$1^1B_{2u}(\pi-\pi^*)$	2.23 <sup>107</sup>	2.35 <sup>22</sup>	2.27	2.22	2.07	2.80		2.60
	$1^1B_{3u}(\pi-\pi^*)$	3.05	3.27	3.51	3.51	3.59	3.10		2.98
	$2^1B_{3u}(\pi-\pi^*)$	4.14		4.24	4.20	4.05	4.30		4.16
		DMA vs Exp		0.20	0.18	0.26	0.26		0.15
		DMA vs MPT		0.16	0.18	0.30	0.31		0.27

13	$1^1B_{2u} (\pi-\pi^*)$	1.90 <sup>107</sup>	1.95 <sup>22</sup>	1.93	1.89	1.73			
	$1^1B_{3u} (\pi-\pi^*)$	2.80	3.09	2.87	2.82	2.66			
	$2^1B_{3u} (\pi-\pi^*)$	3.94		3.73	3.68	3.52			
		DMA vs Exp		0.10	0.10	0.25			
		DMA vs MPT		0.12	0.17	0.33			
14	$1^1B_{2u} (\pi-\pi^*)$	1.50 <sup>124</sup>	1.66 <sup>92</sup>	1.66	1.62	1.45			
	$1^1B_{3u} (\pi-\pi^*)$	2.40	2.97	3.20	3.21	3.08			
	$2^1B_{3u} (\pi-\pi^*)$	3.30	3.36 <sup>124</sup>	3.29	3.25	3.23			
		DMA vs Exp		0.32	0.32	0.32			
		DMA vs MPT		0.12	0.14	0.16			
15	$1^1B_{2u} (\pi-\pi^*)$	1.58 <sup>107</sup>	1.43 <sup>22</sup>	1.46	1.42	1.25			
	$1^1B_{3u} (\pi-\pi^*)$		2.87	2.94	2.90	2.72			
		DMA vs Exp		0.12	0.16	0.33			
		DMA vs MPT		0.05	0.02	0.16			
16	$B_u (\pi-\pi^*)$	4.19 <sup>125</sup>	4.18 <sup>118</sup>	4.03	4.05	3.97	3.83		4.14
	$B_u (\pi-\pi^*)$	5.41		5.23	5.22	5.45	5.11		5.81
	$B_u (\pi-\pi^*)$	6.15		6.07	5.98	6.04	5.94		6.14
		DMA vs Exp		0.14	0.17	0.12	0.29		0.15
		DMA vs MPT		0.15	0.13	0.21	0.35		0.35
17	$1^1B_1 (\pi-\pi^*)$	1.76 <sup>40</sup>	1.83 <sup>118</sup>	2.76	2.76	2.73	2.22		2.15
	$1^1A_1 (\pi-\pi^*)$	3.51		3.45	3.43	3.38	2.80		3.51
	$1^1A_1 (\pi-\pi^*)$	4.43		4.73	4.67	4.42	5.60		4.82
		DMA vs Exp		0.45	0.44	0.37	0.78		0.26
		DMA vs MPT		0.93	0.93	0.90	0.39		0.32
18	$1^1B_2 (\pi-\pi^*)$	2.91 <sup>112</sup>	2.53 <sup>112</sup>	3.03	3.02	2.95	3.09		3.02
	$1^1A_1 (\pi-\pi^*)$	4.43	4.28	4.33	4.26	4.09	4.10		4.23
	$1^1A_1 (\pi-\pi^*)$	5.85	5.64	6.47	6.36	6.11	5.59		5.83
		DMA vs Exp		0.28	0.27	0.21	0.26		0.11
		DMA vs MPT		0.46	0.41	0.36	0.26		0.24
19	$1^1B_{2u} (\pi-\pi^*)$	1.91 <sup>112</sup>	1.92 <sup>112</sup>	1.76	1.76	1.76	1.61		1.41
	$1^1B_{1u} (\pi-\pi^*)$	2.77	2.22	1.87	1.84	1.85	3.85		2.10
	$1^1E_{1u} (\pi-\pi^*)$	3.36	3.44	3.75	3.67	3.47	4.43		3.71

	$^1E_{lu}(\pi-\pi^*)$	3.36	3.44	3.75	3.67	3.47	4.43		3.71
		DMA vs Exp		0.46	0.43	0.32	0.88		0.47
		DMA vs MPT		0.28	0.25	0.15	0.98		0.29

<sup>a</sup> Los datos experimentales se toman de las referencias señaladas para cada molécula. <sup>b</sup> Mejor Predicción Teórica (MPT) para las energías de excitación vertical, Ref. <sup>15</sup> para todos los casos, excepto aquellos que se señalan. <sup>c</sup> Referencias <sup>112</sup> y <sup>38</sup>. <sup>d</sup> Referencia <sup>38</sup>. <sup>e</sup> Datos correspondientes al método INDO/S y la variante INDO/S2 (reparametrización para compuestos que contienen átomos de oxígeno) según la Ref. <sup>38</sup> y el equivalente ZINDO/S según la Ref. <sup>112</sup>. <sup>f</sup> Los resultados INDO/S2 se obtienen incluyendo configuraciones de excitaciones dobles HOMO-LUMO. Los valores de desviación media absoluta (DMA) respecto al valor experimental (DMA vs Exp.) y teórico (DMA vs MPT) se presentan (líneas en gris) debajo de las columnas correspondientes a cada compuesto examinado.

Exceptuando el azuleno (17), para el resto de los hidrocarburos cíclicos conjugados: *trans*-estilbeno (16), heptafulveno (18) y [18]-anuleno (19), los resultados CNDOL manifiestan desviaciones aceptables con respecto a los resultados obtenido por otros métodos. La predicción de la primera transición  $\pi-\pi^*$  del compuesto 17 se encuentra sobreestimada en alrededor de 1 eV, siendo esta la mayor desviación encontrada para los compuestos de este grupo (exceptuando los compuestos 1 y 5).

**Heterociclos aromáticos (Tabla 3.b.)** De acuerdo con las desviaciones encontradas en la predicción de los PI para un número grande de moléculas en este grupo, las dificultades de las funciones obtenidas para el estado base se reflejan en las energías de transición obtenidas por CNDOL (ver Tabla 2). Como se comentó previamente, estos resultados se asocian a una convergencia no adecuada del proceso auto-consistente. Debido a la imposibilidad de realizar una correcta asignación de las transiciones, en muchos casos no se reportan resultados para los Hamiltonianos CNDOL. En particular, las desviaciones mayores se encuentran para las energías de excitación obtenidas por CNDOL/2CC.

Para las tres primeras moléculas de esta serie; furano (20), pirrol (21) e imidazol (22), CNDOL subestima considerablemente las energías de la primera transición electrónica. Como se observa en la tabla, estos errores son comunes a todos los métodos aproximados que se comparan. Estas moléculas han sido ampliamente estudiadas por los métodos *ab initio* multiconformacionales y multireferenciales y las energías de excitación en muchos casos difieren en más de 1 eV<sup>15</sup>.

Los resultados obtenidos para la piridina (23) se consideran satisfactorios ya que las desviaciones se encuentran en el rango de aquellas reportadas por métodos *ab initio* utilizando bases extendidas<sup>15</sup>. Los compuestos 24, 25 y 26 (pirazina, pirimidina y piridazina) presentan espectros con características similares, encontrándose transiciones tipo  $n-\pi^*$  a energías inferiores a las  $\pi-\pi^*$ . Los tres Hamiltonianos evaluados, a excepción de CNDOL/2CC para la pirazina, muestran desviaciones aceptables en comparación con los otros métodos. El espectro de absorción de la *s*-triazina (27) se describe incorrectamente por los Hamiltonianos CNDOL evaluados. Los métodos multi-configuracionales *ab-initio* utilizados para estudiar esta molécula manifiestan la necesidad de incluir contribuciones de dobles excitaciones para los estados excitados de baja energía<sup>15</sup>. La predicción de las transiciones  $n-\pi^*$  en la *s*-tetrazina (28) se encuentra menos desviada, encontrándose DMA aceptables para los Hamiltonianos CNDOL/2SS y CNDOL/1CS.

La transición electrónica tipo  $\pi-\sigma^*$  reportada para el tiofeno (29) es sobreestimada considerablemente por CNDOL/2SS, mientras que el primer estado  $\pi-\pi^*$  es subestimado por todos los métodos aproximados. Sin embargo, la predicción de los estados  $\pi-\pi^*$  mejora al considerar el dímero de este compuesto (2,2'-bistiofeno, (30)). Finalmente, la predicción CNDOL de los máximos (bandas Soret o  $B_x$ ,  $B_y$ ) de la porfirina (31) es satisfactoria cuando se consideran todos los posibles determinantes monoexcitados en el cálculo variacional. En cambio, las bandas de absorción débil ( $Q_x$  y  $Q_y$ ) son subestimadas por todos los métodos aproximados que se comparan.

<b>Tabla 3.b.</b> Energías de excitaciones singletes $\Delta E$ (eV) de todos los heterociclos aromáticos.									
Mol.	Estado	Exp <sup>a</sup>	MPT <sup>b</sup>	CNDOL			PM3/S <sup>c</sup>	OM2 <sup>d</sup>	INDO <sup>e</sup>
				2SS	1CS	2CC			
20	$1^1B_2 (\pi-\pi^*)$	6.06	6.32		5.64		4.87	5.82	5.68
	$2^1A_1 (\pi-\pi^*)$	6.47	6.57		6.39		4.04	5.43	5.74
		DMA vs Exp			0.25		1.81	0.64	0.56
		DMA vs MPT			0.43		1.99	0.82	0.74
21	$2^1A_1 (\pi-\pi^*)$	6.00	6.37	4.94	4.92	4.70	3.79	5.28	5.38
	$1^1B_2 (\pi-\pi^*)$		6.57	6.58	6.40	6.62	4.55	5.86	5.16

		DMA vs Exp		1.07	1.08	1.30	2.21	0.72	0.62
		DMA vs MPT		0.72	0.81	0.86	2.30	0.90	1.20
22	$1^1A'' (n-\pi^*)$		6.81		4.00	5.48	4.48	6.00	5.36
	$2^1A' (\pi-\pi^*)$	6.00	6.19		4.72	4.77	4.11	5.59	5.00
	$3^1A' (\pi-\pi^*)$	6.50	6.93		6.62	6.67	4.70	6.04	5.65
		DMA vs Exp			0.70	0.70	1.85	0.44	0.93
		DMA vs MPT			1.53	1.00	2.21	0.77	1.31
23	$1^1B_2 (\pi-\pi^*)$	4.99	4.85	5.44	5.34	5.01	3.35	4.65	4.76
	$1^1B_1 (n-\pi^*)$	4.59	4.59	4.44	4.60	3.86	3.75	4.85	4.40
	$1^1A_2 (n-\pi^*)$	5.43	5.11	5.14	5.16	5.00	3.69	5.06	5.42
	$2^1A_1 (\pi-\pi^*)$	6.38	6.26	5.58	5.62	5.61	5.00	6.11	6.00
		DMA vs Exp		0.42	0.35	0.49	1.40	0.31	0.20
		DMA vs MPT		0.36	0.30	0.41	1.26	0.17	0.21
24	$1^1B_{3u} (n-\pi^*)$	3.80	3.95	3.78	3.92	4.49	3.29	3.81	3.75
	$1^1A_u (n-\pi^*)$	4.20	4.81	4.16	3.94	4.99	3.50	4.12	5.08
	$1^1B_{2u} (\pi-\pi^*)$		4.64	5.28	5.15	3.79	3.48	4.76	4.61
	$1^1B_{2g} (\pi-\pi^*)$		5.56	5.30	5.41	5.32	4.13	5.78	4.85
	$1^1B_{1g} (n-\pi^*)$		6.6	5.56	5.47	5.46	4.51	6.54	6.89
	$1^1B_{1u} (\pi-\pi^*)$		6.58	6.58	6.23	5.66	5.06	6.22	6.20
		DMA vs Exp		0.03	0.19	0.74	0.61	0.05	0.47
		DMA vs MPT		0.46	0.51	0.65	1.36	0.27	0.31
25	$1^1B_1 (n-\pi^*)$	4.16 <sup>112</sup>	4.55	4.47	4.63	4.97	3.46	4.34	4.16
	$1^1A_2 (n-\pi^*)$	5.08	4.91	5.29	5.44	5.13	3.66	4.54	4.50
	$1^1B_2 (\pi-\pi^*)$		5.44	5.41	5.26	5.38	3.55	4.86	5.00
	$2^1A_1 (\pi-\pi^*)$		6.95	6.64	6.19	6.63	5.14	6.36	6.39
		DMA vs Exp		0.32	0.32	0.32	1.12	0.20	0.04
		DMA vs MPT		0.20	0.39	0.29	1.51	0.44	0.45
26	$1^1B_1 (n-\pi^*)$	3.65 <sup>112</sup>	3.78	4.07	3.94	3.51	3.15	4.37	3.79
	$1^1A_2 (n-\pi^*)$		4.31	4.68	4.64	4.91	3.41	4.70	4.66

	$2^1A_1 (\pi-\pi^*)$	5.04	5.18	5.18	4.94	4.53	3.41	4.74	4.95
	$2^1A_2 (n-\pi^*)$		5.77	5.94	5.95	5.89	4.16	5.38	5.68
		DMA vs Exp		0.28	0.20	0.32	1.07	0.51	0.12
		DMA vs MPT		0.21	0.23	0.41	1.23	0.45	0.17
27	$1^1A''_1 (n-\pi^*)$		4.6	3.42	3.32		3.74	4.51	4.74
	$1^1A''_2 (n-\pi^*)$	4.59	4.66	3.85	3.74		3.53	4.24	4.61
	$1^1E'' (n-\pi^*)$		4.71	4.98	5.19		3.61	4.40	4.44
	$1^1A'_2 (\pi-\pi^*)$	5.70	5.79	5.28	5.10		3.79	5.12	5.45
		DMA vs Exp		0.58	0.73		1.49	0.47	0.14
		DMA vs MPT		0.69	0.85		1.27	0.37	0.20
28	$1^1B_{3u} (n-\pi^*)$	2.30	2.29	2.76	2.84	2.59	2.27	2.83	2.86
	$1^1A_u (n-\pi^*)$		3.51	3.74	3.64	3.84	2.99	3.55	4.43
	$1^1B_{1g} (n-\pi^*)$		4.73	4.72	4.70	4.07	3.69	6.15	4.38
	$1^1B_{2u} (\pi-\pi^*)$	4.92	4.93	5.02	5.10	3.39	3.50	4.88	4.84
		DMA vs Exp		0.28	0.36	0.91	0.73	0.29	0.32
		DMA vs MPT		0.20	0.22	0.71	0.75	0.51	0.48
29	$^1B_2 (\pi-\pi^*)$	5.19 <sup>126</sup>	5.7 <sup>114</sup>	4.92	4.80	4.86			4.76
	$^1B_1 (\pi-\sigma^*)$		5.8	6.78	5.89	5.26			5.91
	$^1A_1 (\pi-\pi^*)$	5.83	5.97	6.06	6.45	6.18			5.49
		DMA vs Exp		0.25	0.50	0.34			0.39
		DMA vs MPT		0.62	0.49	0.53			0.51
30	$^1B (\pi-\pi^*)$	4.12 <sup>11</sup> <sub>4</sub>	3.98 <sup>114</sup>	3.69	3.63	3.69			3.81
	$^1A (\pi-\pi^*)$		4.88	4.48	4.46	4.50			4.79
	$^1A (\pi-\pi^*)$		4.91	4.77	4.68	4.69			4.83
	$^1B (\pi-\pi^*)$	4.98	5.06	5.19	5.25	5.30			5.24
		DMA vs Exp		0.32	0.38	0.38			0.29
		DMA vs MPT		0.24	0.30	0.28			0.13
31	$^1B_{3u} (\pi-\pi^*) (Q_x)$	2.16 <sup>11</sup> <sub>2</sub>	2.15 <sup>85</sup>	1.85	1.83	1.50	1.97		1.73
	$^1B_{2u} (\pi-\pi^*) (Q_y)$	2.56	2.55	1.92	1.90	1.73	2.11		2.07

	B <sub>1u</sub> ( $\pi$ - $\pi^*$ ) (B <sub>x</sub> )	3.33	3.31	3.22	3.13	3.41	4.31		3.47
	B <sub>2u</sub> ( $\pi$ - $\pi^*$ ) (B <sub>y</sub> )	3.33	3.45	3.51	3.41	3.60	4.61		3.61
		DMA vs Exp		0.31	0.32	0.46	0.73		0.34
		DMA vs MPT		0.27	0.30	0.43	0.70		0.31

<sup>a</sup> Los datos experimentales se toman de las referencias señaladas para cada molécula. <sup>b</sup> Mejor Predicción Teórica (MPT) para las energías de excitación vertical, Ref. <sup>15</sup> para todos los casos, excepto aquellos que se señalan. <sup>c</sup> Referencias <sup>112</sup> y <sup>38</sup>. <sup>d</sup> Referencia <sup>38</sup>. <sup>e</sup> Datos correspondientes al método INDO/S y la variante INDO/S2 (reparametrización para compuestos que contienen átomos de oxígeno) según la Ref. <sup>38</sup> y el equivalente ZINDO/S según la Ref. <sup>112</sup>. Los valores de desviación media absoluta (DMA) respecto al valor experimental (DMA vs Exp.) y teórico (DMA vs MPT) se presentan (líneas en gris) debajo de las columnas correspondientes a cada compuesto examinado.

**Aldehídos, cetonas y amidas (Tabla 3.c.)** Las transiciones electrónicas de baja energía, tipo  $n$ - $\pi^*$ , que caracterizan a los aldehídos; formaldehído (32), acroleína (33) y benzaldehído (34), se subestiman a más de 1 eV por los métodos CNDOL/2SS y CNDOL/1CS. Mientras que su predicción es correcta, dentro del rango de error esperado por la aproximación, para el Hamiltoniano CNDOL/2CC. Este resultado es una consecuencia natural de la desviada predicción de los PI de estos compuestos, según se observa en la Tabla 2. Las transiciones  $\pi$ - $\pi^*$  de los compuestos 33 y 34, también se predice adecuadamente por CNDOL/2CC, siendo este Hamiltoniano el de mejor elección para este tipo de compuestos.

El compuesto más pequeño de la serie evaluada de las cetonas, la acetona (35), muestra que el método CNDOL/2CC predice adecuadamente la energía de la primera excitación  $n$ - $\pi^*$ . Si bien encontrar una DMA igual a cero puede ser fortuito, bajo el nivel de aproximación utilizado y el tamaño molecular, es conocido que esta transición se describe adecuadamente mediante el procedimiento de CIS<sup>15</sup>. En cambio, las energías de excitación predichas por CNDOL/2CC para la p-benzoquinona (36) y su isómero o-benzoquinona (37) presentan una DMA elevada. Para el compuesto 36, los métodos *ab initio* multi-configuracionales demuestran que para poder modelar las transiciones  $n$ - $\pi^*$  y  $\pi$ - $\pi^*$  de baja energía se requirió introducir una alta contribución de dobles excitaciones<sup>15</sup>, por lo que sería muy difícil esperar DMA pequeñas con nuestro método aproximado y “*a priori*”.



Al igual que en los aldehídos, el Hamiltoniano CNDOL/2CC describe adecuadamente las energías de la primera transición  $n-\pi^*$  de las amidas estudiadas; formamida (38), acetamida (39) y propanamida (40). Los estudios multi-configuracionales *ab initio* igualmente describen que esta transición involucra a los pares de electrón libre del átomo de oxígeno y que no se afecta significativamente por el tamaño de la cadena de grupos alquilo sustituyente<sup>129</sup>. Es importante destacar que la energía de la primera excitación  $\pi-\pi^*$  de este tipo de compuestos se predice entre 7.2 y 7.4 eV y la existencia de estados Rydberg haría compleja su predicción mediante CNDOL.

**Tabla 3.c.** Energías de excitaciones singletes  $\Delta E$  (eV) de todos los aldehídos, cetonas y amidas.

Mol.	Estado	Exp <sup>a</sup>	MPT <sup>b</sup>	CNDOL			PM3/S <sup>c</sup>	OM2 <sup>d</sup>	INDO <sup>e</sup>
				2SS	1CS	2CC			
32	$1^1A_2(n-\pi^*)$	3.79	3.88	2.33	2.48	3.95	2.87	3.55	4.09
		DMA vs Exp		1.46	1.31	0.16	0.92	0.24	0.30
		DMA vs MPT		1.55	1.40	0.07	1.01	0.33	0.21
33	$1^1A''(n-\pi^*)$	3.76 <sup>127</sup>	3.63	2.22	2.35	3.69	3.18		3.00
	$1^1A'(\pi-\pi^*)$	6.42	6.1	5.70	5.59	5.91	5.60		5.70
		DMA vs Exp		1.13	1.12	0.29	0.70		0.74
		DMA vs MPT		0.91	0.90	0.13	0.48		0.52
34	$1^1A''(n-\pi^*)$	3.34 <sup>128</sup>	3.71 <sup>128</sup>	2.23	2.35	3.68	3.29		3.03
	$2^1A'(\pi-\pi^*)$	4.51	4.33	4.96	4.91	5.10	4.21		4.49
	$3^1A'(\pi-\pi^*)$	5.34	4.89	5.43	5.43	5.36	4.61		5.19
	$4^1A'(\pi-\pi^*)$		5.98	6.07	5.97	5.75			
	$5^1A'(\pi-\pi^*)$	6.36	6.23	6.35	6.22	6.46	6.29		6.11
		DMA vs Exp		0.42	0.41	0.26	0.29		0.18
		DMA vs MPT		0.57	0.50	0.35	0.22		0.32
35	$1^1A_2(n-\pi^*)$	4.38	4.4	2.82	2.97	4.40	3.29	3.98	4.13
		DMA vs Exp		1.56	1.41	0.02	1.09	0.40	0.25
		DMA vs MPT		1.58	1.43	0.00	1.11	0.42	0.27
36	$1^1A_u(n-\pi^*)$	2.70	2.8	1.32	1.39	2.03	2.72	2.64	3.00

	$1^1B_{1g} (n-\pi^*)$	2.71	2.78	1.87	1.94	2.87	2.96	3.35	3.00
	$1^1B_{3g} (\pi-\pi^*)$	4.40	4.25	4.65	4.55	3.81	4.43	4.62	4.79
	$1^1B_{1u} (\pi-\pi^*)$	5.40	5.29	4.44	4.28	4.80	5.26	5.52	5.83
		DMA vs Exp		0.86	0.84	0.51	0.11	0.26	0.35
		DMA vs MPT		0.91	0.89	0.45	0.12	0.33	0.38
37	$B_1 (n-\pi^*)$	2.11 <sup>112</sup>	1.81 <sup>112</sup>	1.00	1.03	1.53	2.40		1.90
	$B_2 (\pi-\pi^*)$	3.37	3.08	3.59	3.44	3.16	3.86		3.54
		DMA vs Exp		0.67	0.57	0.40	0.39		0.19
		DMA vs MPT		0.66	0.57	0.18	0.69		0.28
38	$1^1A'' (n-\pi^*)$	5.50 <sup>129f</sup>	5.63	3.05	3.28	5.65	3.68	4.56	5.09
		DMA vs Exp		2.45	2.22	0.15	1.82	0.94	0.41
		DMA vs MPT		2.58	2.35	0.01	1.95	1.07	0.54
39	$1^1A'' (n-\pi^*)$	5.44 <sup>129g</sup>	5.8	3.25	3.47	5.74	3.79	4.75	5.00
		DMA vs Exp		2.19	1.97	0.30	1.65	0.69	0.44
		DMA vs MPT		2.55	2.33	0.06	2.01	1.05	0.80
40	$1^1A'' (n-\pi^*)$	5.44 <sup>129g</sup>	5.72	3.22	3.44	5.74	3.87	4.85	4.99
		DMA vs Exp		2.22	2.00	0.30	1.57	0.59	0.45
		DMA vs MPT		2.50	2.28	0.02	1.85	0.87	0.73

<sup>a</sup> Los datos experimentales se toman de las referencias señaladas para cada molécula. <sup>b</sup> Mejor Predicción Teórica (MPT) para las energías de excitación vertical, Ref. <sup>15</sup> para todos los casos, excepto aquellos que se señalan. <sup>c</sup> Referencias <sup>112</sup> y <sup>38</sup>. <sup>d</sup> Referencia <sup>38</sup>. <sup>e</sup> Datos correspondientes al método INDO/S y la variante INDO/S2 (reparametrización para compuestos que contienen átomos de oxígeno) según la Ref. <sup>38</sup> y el equivalente ZINDO/S según la Ref. <sup>112</sup>. <sup>f</sup> Energía experimental obtenida en solvente no polar según ref. <sup>129</sup>. <sup>g</sup> Energía experimental obtenida en dioxano, según ref. <sup>129</sup>. Los valores de desviación media absoluta (DMA) respecto al valor experimental (DMA vs Exp.) y teórico (DMA vs MPT) se presentan (líneas en gris) debajo de las columnas correspondientes a cada compuesto examinado.

**Grupos nitro, nitroso, azo y cationes (Tabla 3.d.)** Todos los compuestos de esta serie han sido evaluados a partir de los máximos experimentales en solución de *n*-hexano<sup>125</sup>, de acuerdo a lo reportado por Fabian<sup>112</sup>. Los datos de MPT obtenidos por TD-DFT (B3LYP/6-31+G\*) se adquirieron de la misma referencia<sup>112</sup>. Mediante las variantes CNDOL/2SS y CNDOL/1CS no se pudieron asignar las transiciones electrónicas descritas para el

nitrometano (41). Al igual que en los casos reportados previamente, este hecho se adjudica a problemas de convergencia en el procedimiento auto-consistente. Utilizando CNDOL/2CC, las transiciones  $n-\pi^*$  y  $\pi-\pi^*$  se subestiman respecto al máximo experimental. Con excepción del método PM3/S, la DMA para este compuesto es elevada para todos los métodos comparados, incluso para el resultado TD-DFT.

Para el nitrosobenceno (42), las DMA obtenidas por CNDOL/2SS y CNDOL/1CS son significativamente superiores a las obtenidas por CNDOL/2CC. Aún así, este último Hamiltoniano subestima y sobrestima las transiciones tipo  $n-\pi^*$  y  $\pi-\pi^*$  respectivamente. La mejor predicción se obtiene para el método PM3/S, incluso al comparar los resultados TD-DFT con el reporte experimental.

Los resultados obtenidos por todas las variantes CNDOL para el azometano (43) desalientan al uso del método para este compuesto. En cambio, las DMA disminuyen al considerar un compuesto de mayor tamaño molecular como el azobenceno (44). Para este último, las variantes CNDOL/2SS y CNDOL/1CS sobreestiman la energía del primer estado  $n-\pi^*$ , pero reproducen adecuadamente los máximos experimentales correspondientes a las transiciones  $\pi-\pi^*$ . Con el Hamiltoniano CNDOL/2CC se subestima considerablemente la energía del primer estado  $\pi-\pi^*$ .

Finalmente fueron considerados en esta serie los cromóforos cargados; catión 4. N, N, N', N' – tetrametil-1,7-diamino-2,4,6-heptatriene (45) y el difenilmetonio (46). CNDOL reproduce adecuadamente el máximo observado experimentalmente en cada caso. Para el compuesto 45, esta transición se describe con alrededor de un 90 % de carácter HOMO-LUMO, estando estos orbitales moleculares delocalizados sobre todo el sistema  $\pi$ . El resultado TD-DFT presentado predice la absorción a energías superiores. Sin embargo, al utilizar una base más extendida (TD-B3LYP/6-311++G(d,p)), encontramos que este método describe esta transición electrónica a 3.14 eV, mucho mejor a lo predicho en la referencia citada. La corrección CIS(D) en tal caso, bajo el mismo conjunto de bases, predice el máximo a 2.60 eV. La predicción de la primera transición  $\pi-\pi^*$  permitida (máximo experimental) del compuesto 46 es adecuada para los métodos CNDOL/2SS y CNDOL/1CS. Esta transición es sobreestimada por CNDOL/2CC.

**Tabla 3.d.** Energías de excitaciones singletes  $\Delta E$  (eV) de todos los compuestos nitro, nitroso, azo y cationes.

Mol.	Estado	Exp <sup>a</sup>	MPT <sup>b</sup>	CNDOL			PM3/S <sup>c</sup>	OM2 <sup>d</sup>	INDO <sup>e</sup>
				2SS	1CS	2CC			
41	A' (n- $\pi^*$ )	4.59	4.06 <sup>112</sup>			4.03	4.19		2.64
	A' ( $\pi$ - $\pi^*$ )	5.90	6.83			5.16	6.20		5.61
		DMA vs Exp				0.65	0.35		1.12
		DMA vs MPT				0.85	0.38		1.32
42	A' (n- $\pi^*$ )	1.65 <sup>11</sup> <sub>2</sub>	1.5 <sup>112</sup>	0.86	0.96	1.00	1.69		1.20
	A' ( $\pi$ - $\pi^*$ )	4.05	3.92	4.77	4.58	4.26	4.07		3.99
	A' ( $\pi$ - $\pi^*$ )	4.39	4.47	5.32	5.42	4.85	4.47		4.20
		DMA vs Exp		0.81	0.75	0.44	0.05		0.23
		DMA vs MPT		0.78	0.72	0.41	0.11		0.21
43	B <sub>g</sub> (n- $\pi^*$ )	3.58 <sup>11</sup> <sub>2</sub>	3.48 <sup>112</sup>	4.36	4.55	4.02	2.76		2.90
	B <sub>u</sub> ( $\pi$ - $\pi^*$ )	6.32	6.21	5.11	4.81	4.63	5.83		7.15
		DMA vs Exp		0.99	1.24	1.07	0.66		0.76
		DMA vs MPT		0.99	1.24	1.06	0.55		0.76
44	B <sub>g</sub> (n- $\pi^*$ )	2.76 <sup>11</sup> <sub>2</sub>	2.57 <sup>112</sup>	3.32	3.38	2.66	2.54		2.48
	B <sub>u</sub> ( $\pi$ - $\pi^*$ )	3.92	3.67	3.84	3.78	3.04	3.87		3.69
	B <sub>u</sub> ( $\pi$ - $\pi^*$ )	5.41	5.34	5.59	5.50	5.52	5.20		5.28
		DMA vs Exp		0.27	0.28	0.36	0.16		0.21
		DMA vs MPT		0.39	0.36	0.30	0.12		0.06
45	B <sub>2</sub> ( $\pi$ - $\pi^*$ )	3.02 <sup>11</sup> <sub>2</sub>	3.73 <sup>112</sup>	3.00	2.92	3.33	3.99		3.23
		DMA vs Exp		0.02	0.10	0.31	0.97		0.21
		DMA vs MPT		0.73	0.81	0.40	0.26		0.50
46	B ( $\pi$ - $\pi^*$ )	2.80 <sup>11</sup> <sub>2</sub>	3.33 <sup>112</sup>	2.82	2.90	3.54	2.99		3.24
		DMA vs Exp		0.02	0.10	0.74	0.19		0.44

		DMA vs MPT	0.52	0.43	0.21	0.34		0.09
--	--	------------	------	------	------	------	--	------

<sup>a</sup> Los datos experimentales se toman de las referencias señaladas para cada molécula. <sup>b</sup> Mejor Predicción Teórica (MPT) para las energías de excitación vertical, Ref. <sup>15</sup> para todos los casos, excepto aquellos que se señalan. <sup>c</sup> Referencias <sup>112</sup> y <sup>38</sup>. <sup>d</sup> Referencia <sup>38</sup>. <sup>e</sup> Datos correspondientes al método INDO/S y la variante INDO/S2 (reparametrización para compuestos que contienen átomos de oxígeno) según la Ref. <sup>38</sup> y el equivalente ZINDO/S según la Ref. <sup>112</sup>. Los valores de desviación media absoluta (DMA) respecto al valor experimental (DMA vs Exp.) y teórico (DMA vs MPT) se presentan (líneas en gris) debajo de las columnas correspondientes a cada compuesto examinado.

**Bases nitrogenadas (Tabla 3.e)** Como se observa en la tabla, para todas las bases estudiadas: pirimidinas {citosina (47), timina (48) y uracilo (49)} y purina {adenina (50)}, el Hamiltoniano CNDOL/2CC muestra problemas en la convergencia del procedimiento auto-consistente. En cambio, el orden de energía de los estados se describe adecuadamente por las otras variantes del método. Los primeros 4 estados singletes de la citosina se describen mayormente con excitaciones simples<sup>15</sup>, por lo que puede esperarse una adecuada predicción bajo el método que se evalúa. Así, CNDOL/2SS brinda una DMA inferior para esta molécula, encontrándose la primera transición  $\pi$ - $\pi^*$  parcialmente subestimada. La timina y uracilo presentan estructuras químicas semejantes, presentando un mismo tipo de heterociclo. Los resultados CASPT2 con bases extendidas describen la mezcla de configuraciones en la función de onda de los estados, donde las excitaciones simples representan menos de un 80%<sup>15</sup>. A pesar de que la energía de los estados descritos se subestima, estos compuestos (48 y 49), presentan una DMA inferior para el Hamiltoniano CNDOL/2SS.

La energía de los primeros estados excitados de la adenina se subestima apreciablemente por el método CNDOL. Otro factor importante es que no se reproduce la cuasi degeneración entre los estados  $\pi$ - $\pi^*$  que predicen los métodos *ab initio*. La DMA obtenida por CNDOL/2SS se encuentran en el rango de las derivadas por los otros métodos aproximados comparados.

**Tabla 3.e.** Energías de excitaciones singletes  $\Delta E$  (eV) de todos las bases nitrogenadas.

Mol.	Estado	Exp <sup>a</sup>	MPT <sup>b</sup>	CNDOL			PM3/S <sup>c</sup>	OM2 <sup>d</sup>	INDO <sup>e</sup>
				2SS	1CS	2CC			
47	$2^1A'$ ( $\pi$ - $\pi^*$ )	4.60 <sup>13</sup> <sub>0</sub>	4.66	4.20	3.98		3.12	4.21	4.50
	$1^1A''$ ( $n$ - $\pi^*$ )	5.00	4.87	4.85	4.76		3.36	4.23	4.15
	$2^1A''$ ( $n$ - $\pi^*$ )	5.30	5.26	5.23	5.15		3.83	4.83	5.33
	$3^1A'$ ( $\pi$ - $\pi^*$ )	5.60	5.62	5.66	5.32		3.43	5.00	5.58
	DMA vs Exp			0.17	0.32		1.69	0.56	0.25
	DMA vs MPT			0.14	0.30		1.67	0.54	0.25
48	$1^1A''$ ( $n$ - $\pi^*$ )	4.65 <sup>13</sup> <sub>0</sub>	4.82	4.45	4.25		3.63	4.52	4.63
	$2^1A'$ ( $\pi$ - $\pi^*$ )	5.05	5.2	4.57	4.38		3.63	4.81	5.17
	$3^1A'$ ( $\pi$ - $\pi^*$ )	6.45	6.27	5.70	5.92		4.23	5.56	6.22
	$2^1A''$ ( $n$ - $\pi^*$ )	5.90	6.16	5.80	5.77		4.21	5.47	5.72
	DMA vs Exp			0.38	0.43		1.59	0.42	0.14
	DMA vs MPT			0.48	0.53		1.69	0.52	0.18
49	$1^1A''$ ( $n$ - $\pi^*$ )	4.75 <sup>13</sup> <sub>0</sub>	4.8	4.57	4.35		3.61	4.45	4.64
	$2^1A'$ ( $\pi$ - $\pi^*$ )	5.10	5.35	4.98	4.66		3.66	4.88	5.29
	$3^1A'$ ( $\pi$ - $\pi^*$ )	6.00	6.26	5.71	5.26		4.24	5.68	6.51
	$2^1A''$ ( $n$ - $\pi^*$ )	6.30	6.1	6.12	5.49		4.21	5.43	5.70
	DMA vs Exp			0.19	0.60		1.61	0.43	0.35
	DMA vs MPT			0.29	0.69		1.70	0.52	0.22
50	$1^1A''$ ( $n$ - $\pi^*$ )	4.59 <sup>13</sup> <sub>0</sub>	5.12	4.32	3.89		3.81	4.60	4.55
	$2^1A'$ ( $\pi$ - $\pi^*$ )	4.85	5.25	4.32	4.23		2.95	4.23	4.33
	$3^1A'$ ( $\pi$ - $\pi^*$ )	5.38	5.25	5.15	5.01		3.54	4.79	4.61
	$2^1A''$ ( $n$ - $\pi^*$ )	5.90	5.75	5.57	5.35		4.09	5.05	4.69
	DMA vs Exp			0.34	0.56		1.58	0.52	0.64
	DMA vs MPT			0.50	0.72		1.75	0.68	0.80

<sup>a</sup> Los datos experimentales se toman de las referencias señaladas para cada molécula. <sup>b</sup> Mejor Predicción Teórica (MPT) para las energías de excitación vertical, Ref. <sup>15</sup> para todos los casos, excepto aquellos que se señalan. <sup>c</sup> Referencias <sup>112</sup> y <sup>38</sup>. <sup>d</sup> Referencia <sup>38</sup>. <sup>e</sup> Datos correspondientes al método INDO/S y la variante INDO/S2 (reparametrización para compuestos que contienen átomos de oxígeno) según la Ref. <sup>38</sup> y el equivalente ZINDO/S según la Ref. <sup>112</sup>. Los valores de desviación media absoluta (DMA) respecto al valor experimental (DMA vs Exp.) y teórico (DMA vs MPT) se presentan (líneas en gris) debajo de las columnas correspondientes a cada compuesto examinado.

### 3.4.1. Evaluación estadística de los resultados

A continuación se presenta un análisis estadístico detallado de las energías de excitación vertical calculadas por todos los métodos estudiados. En las Tablas 4.a.-4.e. de acuerdo con la separación por grupos realizada, se exponen los resultados referidos a los datos experimentales (Exp.) y a la mejor predicción teórica (MPT) adoptada en cada caso. Cada estadígrafo se reporta según su valor para el cálculo CNDOL utilizando un CES óptimo cuando  $\sigma = k$  y en paréntesis, el valor correspondiente para ( $\sigma = n$ ).

La media de las desviaciones (Tabla 4.a.) obtenidas por los tres Hamiltonianos CNDOL muestra un desempeño correcto del método para el conjunto de hidrocarburos insaturados. Estos valores son comparables a los alcanzados por los métodos OM2 e INDO, aunque presentan una dispersión (Desviación Estándar) ligeramente superior. Este último resultado puede ser consecuencia de incluir en la estadística compuestos muy pequeños y/o compuestos de difícil reproducción de sus estados excitados mediante CIS, para los cuales no se sugiere el método. Este es el caso de los compuestos del 1 al 6 de la presente serie según se comentó en el epígrafe anterior. El error medio absoluto (DMA) de un subconjunto de los estados donde se excluyen las transiciones correspondientes a estas moléculas, se encuentra en el mismo orden de los métodos comparados (ver última fila de la Tabla 4.a.). Aun así, la DMA de todo el conjunto evaluado se encuentra en el rango de lo esperado para el nivel de aproximación.

**Tabla 4.a.** Desviación de las energías de excitación vertical (en eV) obtenidas para los hidrocarburos insaturados respecto a los datos experimentales y a la mejor predicción teórica. Todos los estados son singletes con  $E < 7.0$  eV.

		CNDOL/2SS	CNDOL/1CS	CNDOL/2CC	PM3	OM2	INDO
<i>Hidrocarburos insaturados<sup>a</sup></i>							
<b>N total</b>	<i>Exp.</i>	48	48	48	35	19	35
	<i>MPT</i>	43	43	43	33	22	33
<b>Media</b>	<i>Exp.</i>	(0.50) 0.10	(0.50) 0.04	(0.33) -0.09	-0.36	0.07	-0.03
	<i>MPT</i>	(0.48) 0.08	(0.48) 0.00	(0.34) -0.14	-0.68	-0.24	-0.12
<b>Dev. Estándar</b>	<i>Exp.</i>	(0.56) 0.46	(0.54) 0.45	(0.50) 0.43	0.82	0.42	0.34
	<i>MPT</i>	(0.61) 0.53	(0.60) 0.54	(0.60) 0.50	0.99	0.40	0.40
<b>Dev. máx. (+)</b>	<i>Exp.</i>	(2.00) 1.17	(2.00) 1.16	(1.18) 0.97	1.17	0.75	0.74
	<i>MPT</i>	(1.87) 1.20	(1.96) 1.30	(1.86) 0.94	1.63	0.66	0.81
<b>Dev. máx. (-)</b>	<i>Exp.</i>	(-1.11) -1.14	(-1.09) -1.12	(-0.98) -0.92	-1.96	-0.7	-0.75
	<i>MPT</i>	(-1.42) -1.45	(-1.40) -1.43	(-1.20) -1.08	-2.23	-1.01	-0.84
<b>DMA</b>	<i>Exp.</i>	(0.37) 0.36	(0.36) 0.35	(0.37) 0.34	0.64	0.35	0.26
	<i>MPT</i>	(0.41) 0.41	(0.40) 0.42	(0.42) 0.40	0.82	0.33	0.33
<b>DMA**</b>	<i>Exp.</i>	(0.36) 0.33	(0.34) 0.33	(0.36) 0.32	0.66	0.31	0.28
	<i>MPT</i>	(0.31) 0.31	(0.29) 0.32	(0.32) 0.31	0.89	0.32	0.30

<sup>a</sup> Se excluye la transición  $\pi$ - $\pi^*$  del eteno. \*En paréntesis se reportan los datos estadísticos obtenidos para CNDOL utilizando CES igual al número de O.A. ( $n$ ) del sistema ( $\sigma = n$ ). \*\* Se excluyen las transiciones de los compuestos del 1 al 6.

Es importante destacar que el desempeño del método, para las variantes evaluadas, mejora apreciablemente al considerar un número de CES suficientemente grande para construir la matriz CIS. Esta tendencia es un reflejo de la confiabilidad de nuestros Hamiltonianos para estudiar este tipo de sistemas.

En general, los Hamiltonianos CNDOL evaluados subestiman las energías de excitación vertical de los compuestos heterocíclicos aromáticos cuando se considera el valor óptimo de CES ( $\sigma = k$ ) en el cálculo (Tabla 4.b.). El error del método es mayor cuando las excitaciones se calculan utilizando la variante CNDOL/2CC, conforme a las irregularidades en la predicciones descritas previamente. La media de las desviaciones obtenidas para las variantes CNDOL/2SS y CNDOL/1CS se encuentran en el mismo orden de aquellas obtenidas por OM2 e INDO. El análisis estadístico incluye varias moléculas con desviaciones grandes (20, 21, 22, 27) y en consecuencia la dispersión de los valores es alta. Si bien la media de las desviaciones se encuentran más cercanas a cero, cuando se utiliza un



CES =  $n$  ( $\sigma = n$ ) en lugar del óptimo, el error del método (DMA) es semejante para los cálculos CNDOL. Estos resultados merecen estudios posteriores para esclarecer la interpretación, en general errónea, del método sobre este tipo de sistemas. Hasta el momento, las variantes CNDOL/2SS y CNDOL/1CS se prestan para el estudio de los sistemas más grandes del conjunto, así como de estructuras químicamente relacionadas.

**Tabla 4.b.** Desviación de las energías de excitación vertical (en eV) obtenidas para heterociclos aromáticos respecto a los datos experimentales y a la mejor predicción teórica. Todos los estados son singletes con  $E < 7.0$  eV.

		CNDOL/2SS	CNDOL/1CS	CNDOL/2CC	PM3	OM2	INDO
<i>Heterociclos aromáticos</i>							
<b>N total</b>	<i>Exp.</i>	27	27	25	23	19	27
	<i>MPT</i>	44	44	40	37	33	44
<b>Media</b>	<i>Exp.</i>	(0.18) -0.19	(0.21) -0.17	(0.15) -0.28	-1.02	-0.20	-0.17
	<i>MPT</i>	(0.03) -0.27	(0.05) -0.30	(-0.06) -0.39	-1.24	-0.24	-0.27
<b>Dev. Estándar</b>	<i>Exp.</i>	(0.43) 0.49	(0.42) 0.49	(0.63) 0.70	0.94	0.42	0.41
	<i>MPT</i>	(0.68) 0.69	(0.64) 0.66	(0.67) 0.63	0.84	0.52	0.51
<b>Dev. máx. (+)</b>	<i>Exp.</i>	(1.29) 0.46	(1.03) 0.62	(1.13) 0.81	1.28	0.72	0.88
	<i>MPT</i>	(1.09) 0.98	(0.93) 0.55	(0.88) 0.6	1.16	1.42	0.92
<b>Dev. máx. (-)</b>	<i>Exp.</i>	(-0.55) -1.26	(-0.53) -1.28	(-0.92) -1.59	-2.43	-1.04	-1.0
	<i>MPT</i>	(-2.82) -2.69	(-2.66) -2.81	(-2.45) -1.85	-2.58	-1.14	-1.45
<b>DMA</b>	<i>Exp.</i>	(0.35) 0.40	(0.36) 0.40	(0.55) 0.59	0.74	0.31	0.31
	<i>MPT</i>	(0.48) 0.49	(0.47) 0.49	(0.53) 0.52	0.62	0.39	0.39

\* En paréntesis se reportan los datos estadísticos obtenidos para CNDOL utilizando CES igual al número de O.A. ( $n$ ) del sistema ( $\sigma = n$ ).

Las variantes CNDOL/2SS y CNDOL/1CS presentan una DMA elevada para los aldehídos, cetonas y amidas (Tabla 4.c.). De cualquier forma, dados los análisis anteriores con estas moléculas la media de sus desviaciones es inferior al valor que se hubiera podido esperar. En cambio, CNDOL/2CC se muestra como el método que mejor predice las energías de excitación para estos sistemas respecto a los métodos estudiados, considerando la media, la desviación estándar y la DMA de sus desviaciones. En este caso, al igual que en el estudio de los hidrocarburos insaturados, el valor medio de las desviaciones tiende a disminuir al aumentar las CES en el cálculo. Sin embargo, el hecho de no observar esta

tendencia para las otras variantes CNDOL podría ser un reflejo de la descripción incorrecta de la función de onda del sistema en el caso presente. Es importante resaltar, que los compuestos que contienen oxígeno se presentan aún como un desafío de los métodos aproximados. Los resultados INDO presentados corresponden a la variante INDO/S2 que fue reparametrizada especialmente para compuestos de esta clase<sup>15</sup>.

**Tabla 4.c** Desviación de las energías de excitación vertical (en eV) obtenidas para los aldehídos, cetonas y amidas, respecto a los datos experimentales y a la mejor predicción teórica. Todos los estados son singletes con  $E < 7.0$  eV.

		CNDOL/2SS	CNDOL/1CS	CNDOL/2CC	PM3	OM2	INDO
<i>Aldehídos, Cetonas y Amidas</i>							
<b>N total</b>	<i>Exp.</i>	17	17	17	17	9	17
	<i>MPT</i>	18	18	18	17	9	17
<b>Media</b>	<i>Exp.</i>	(-0.75) -0.21	(-0.61) -0.34	(0.15) -0.06	-0.51	-0.22	-0.12
	<i>MPT</i>	(-0.69) -0.15	(-0.49) -0.29	(0.20) -0.04	-0.47	-0.30	-0.09
<b>Dev. Estándar</b>	<i>Exp.</i>	(1.07) 0.63	(1.04) 0.65	(0.37) 0.39	0.71	0.50	0.38
	<i>MPT</i>	(1.23) 0.72	(1.25) 0.75	(0.42) 0.35	0.85	0.61	0.47
<b>Dev. máx. (+)</b>	<i>Exp.</i>	(0.64) 0.71	(0.95) 0.55	(1.01) 0.59	0.49	0.64	0.43
	<i>MPT</i>	(0.93) 0.72	(1.13) 0.63	(1.19) 0.77	0.78	0.57	0.54
<b>Dev. máx. (-)</b>	<i>Exp.</i>	(-2.45) -1.37	(-2.2) -1.46	(-0.59) -0.67	-1.82	-0.94	-0.76
	<i>MPT</i>	(-2.58) -1.37	(-2.33) -1.46	(-0.69) -0.77	-2.01	-1.07	-0.8
<b>DMA</b>	<i>Exp.</i>	(0.92) 0.52	(0.90) 0.56	(0.25) 0.33	0.60	0.40	0.32
	<i>MPT</i>	(1.06) 0.63	(1.10) 0.67	(0.30) 0.24	0.66	0.49	0.41

\* En paréntesis se reportan los datos estadísticos obtenidos para CNDOL utilizando CES igual al número de O.A. ( $n$ ) del sistema ( $\sigma = n$ ).

El análisis estadístico global de las predicciones CNDOL para las energías de excitación de compuestos que contienen grupos nitro, nitroso, azo y cationes (Tabla 4.d.) manifiesta el bajo desempeño del método para muchos de los compuestos evaluados. Es importante señalar que la media de las desviaciones, así como la dispersión de los resultados CNDOL/2CC es similar a los obtenidos por INDO. Sin embargo, a diferencia de todos los grupos analizados, el método PM3/S se presenta, sorprendentemente, como la opción confiable. Debido a la diversidad, tanto en grupos funcionales, como en tamaño molecular,

de los compuestos analizados, se sugiere evaluar el método según su desempeño en las moléculas individuales como fue abordado anteriormente.

**Tabla 4.d.** Desviación de las energías de excitación vertical (en eV) obtenidas para los compuestos con grupos nitro, nitroso, azo y cationes, respecto a los datos experimentales y a la mejor predicción teórica. Todos los estados son singletes con  $E < 7.0$  eV.

		CNDOL/2SS	CNDOL/1CS	CNDOL/2CC	PM3	OM2	INDO
<i>Grupos nitro, nitroso, azo y cationes</i>							
<b>N total</b>	<i>Exp.</i>	12	12	12	12		12
	<i>MPT</i>	12	12	12	12		12
<b>Media</b>	<i>Exp.</i>	(0.21) -0.18	(0.75) -0.21	(0.15) -0.20	-0.05		-0.23
	<i>MPT</i>	(0.15) -0.24	(0.69) -0.27	(0.09) -0.26	-0.11		-0.29
<b>Dev. Estándar</b>	<i>Exp.</i>	(0.91) 0.93	(1.42) 0.99	(0.54) 0.71	0.45		0.68
	<i>MPT</i>	(0.99) 1.04	(1.57) 1.11	(0.54) 0.74	0.34		0.61
<b>Dev. máx. (+)</b>	<i>Exp.</i>	(1.32) 0.93	(2.89) 1.03	(1.04) 0.74	0.97		0.83
	<i>MPT</i>	(1.45) 0.88	(2.96) 1.07	(0.87) 0.54	0.26		0.94
<b>Dev. máx. (-)</b>	<i>Exp.</i>	(-1.81) -1.82	(-1.74) -1.75	(-0.56) -1.69	-0.82		-1.95
	<i>MPT</i>	(-1.58) -2.39	(-1.9) -2.6	(-1.05) -1.67	-0.72		-1.42
<b>DMA</b>	<i>Exp.</i>	(0.68) 0.76	(1.18) 0.80	(0.48) 0.59	0.32		0.42
	<i>MPT</i>	(0.82) 0.87	(1.35) 0.90	(0.42) 0.58	0.28		0.43

\* En paréntesis se reportan los datos estadísticos obtenidos para CNDOL utilizando CES igual al número de O.A. ( $n$ ) del sistema ( $\sigma = n$ ).

Conforme a lo explicado anteriormente en el análisis de cada base nitrogenada, el análisis estadístico del grupo muestra que los métodos CNDOL/2SS y CNDOL/1CS reproducen los valores esperados con un error medio absoluto pequeño (Tabla 4.e.). Sin embargo, la media de las desviaciones indica que las energías de excitación se subestiman considerablemente cuando se consideran las CES óptimas predichas automáticamente por el procedimiento reportado en este trabajo. Los resultados en general son adecuados cuando se utiliza un menor número de CES. Una tendencia semejante se observa para el conjunto de compuestos heterocíclicos aromáticos, aunque en tal caso se observa un error absoluto mayor. Estos fenómenos pueden estar relacionado con una convergencia no adecuada de la función desde el propio cálculo auto-consistente de la función del estado fundamental. Consecuentemente, el método de selección de las configuraciones (CES) para el

procedimiento de CIS, permite utilizar transiciones entre orbitales muy alejados energéticamente en el cálculo variacional que pueden provocar el desbalance observado. Finalmente, de acuerdo con los resultados alcanzados por moléculas individuales, el método CNDOL/2SS se brinda como la mejor opción dentro de la metodología para el estudio de bases nitrogenadas derivadas de anillos pirimidínicos.

**Tabla 4.e.** Desviación de las energías de excitación vertical (en eV) obtenidas para las bases nitrogenadas respecto a los datos experimentales y a la mejor predicción teórica. Todos los estados son singletes con  $E < 7.0$  eV.

		CNDOL/2SS	CNDOL/1CS	CNDOL/2CC	PM3	OM2	INDO
<i>Bases nitrogenadas</i>							
<b>N total</b>	<i>Exp.</i>	16	16		16	16	16
	<i>MPT</i>	16	16		16	16	16
<b>Media</b>	<i>Exp.</i>	(0.11) -0.27	(-0.04) -0.48		-1.62	-0.48	-0.24
	<i>MPT</i>	(0.02) -0.35	(-0.12) -0.56		-1.70	-0.56	-0.32
<b>Dev. Estándar</b>	<i>Exp.</i>	(0.27) 0.20	(0.30) 0.21		0.41	0.28	0.44
	<i>MPT</i>	(0.27) 0.30	(0.27) 0.33		0.34	0.18	0.37
<b>Dev. máx. (+)</b>	<i>Exp.</i>	(0.51) 0.06	(0.35) -0.13		-0.78	0.01	0.51
	<i>MPT</i>	(0.49) 0.04	(0.33) -0.11		-1.19	-0.30	0.25
<b>Dev. máx. (-)</b>	<i>Exp.</i>	(-0.43) -0.75	(-0.92) -0.81		-2.22	-0.89	-1.21
	<i>MPT</i>	(-0.45) -0.93	(-0.72) -1.23		-2.30	-1.02	-1.06
<b>DMA</b>	<i>Exp.</i>	(0.21) 0.15	(0.20) 0.18		0.32	0.23	0.35
	<i>MPT</i>	(0.22) 0.24	(0.21) 0.27		0.28	0.14	0.31

\* En paréntesis se reportan los datos estadísticos obtenidos para CNDOL utilizando CES igual al número de O.A. ( $n$ ) del sistema ( $\sigma = n$ ).

Dada la evaluación expuesta, podemos concluir que en general CNDOL describe adecuadamente los estados excitados de los hidrocarburos insaturados. En cambio, esta estimación es menos precisa para los heterociclos aromáticos, siendo los Hamiltonianos CNDOL/1CS y CNDOL/2SS los que implican un menor error. Los estados excitados de los compuestos más pequeños se describen generalmente con grandes desviaciones por todos los Hamiltonianos evaluados, incluyendo los de otros autores incluidos en la comparación. Las transiciones electrónicas que caracterizan a los aldehídos, cetonas y amidas se describen apropiadamente por el Hamiltoniano CNDOL/2CC. En cambio, mediante el

método CNDOL/2SS se estiman mejor las excitaciones electrónicas en las bases nitrogenadas en general.

La estadística referida en las tablas anteriores (Tablas 4.x), incluyen compuestos cuyas transiciones descritas se desvían fuertemente del valor esperado. Es preciso recalcar una vez más el hecho de que en muchos casos las pruebas se han realizado con moléculas cuyas transiciones son complejas, y que han resultado igualmente imposibles de predecir acertadamente mediante otros métodos aproximados que no presenten parámetros ajustados a datos de referencia. Con tal motivo, en las Tablas 5 y 6 se desarrolla una nueva evaluación estadística global del método, excluyendo los compuestos 1, 5, 20, 21, 22, 27, 41, 42 y 43. Las transiciones electrónicas se han separado por tipos  $\pi$ - $\pi^*$  y  $n$ - $\pi^*$  en las Tablas 5 y 6, respectivamente.

**Tabla 5.** Desviación de las energías de excitación vertical (en eV) tipo  $\pi$ - $\pi^*$  respecto a los datos experimentales y a la mejor predicción teórica. Todos los estados son singletes con  $E < 7.0$  eV.

		CNDOL/2SS	CNDOL/1CS	CNDOL/2CC	PM3	OM2	INDO
<i>Excitaciones <math>\pi</math>-<math>\pi^*</math></i>							
<b>N total</b>	<i>Exp.</i>	79	79	71	62	33	66
	<i>MPT</i>	81	81	73	64	40	70
<b>Media</b>	<i>Exp.</i>	0.04	-0.04	-0.12	-0.53	-0.08	-0.06
	<i>MPT</i>	0.00	-0.09	-0.19	-0.76	-0.26	-0.14
<b>Dev. Estándar</b>	<i>Exp.</i>	0.42	0.44	0.47	0.93	0.40	0.33
	<i>MPT</i>	0.47	0.50	0.49	1.00	0.37	0.38
<b>Dev. máx. (+)</b>	<i>Exp.</i>	1.17	1.16	0.97	1.28	0.75	0.74
	<i>MPT</i>	1.20	1.30	0.94	1.63	0.66	0.81
<b>Dev. máx. (-)</b>	<i>Exp.</i>	-0.9	-1.03	-1.53	-2.22	-0.89	-0.77
	<i>MPT</i>	-0.93	-1.02	-1.54	-2.30	-1.02	-0.94
<b>DMA</b>	<i>Exp.</i>	0.33	0.35	0.37	0.77	0.34	0.26
	<i>MPT</i>	0.38	0.41	0.39	0.87	0.31	0.30

\* Se excluyen los compuestos; 1, 5, 20, 21, 22, 27, 41, 42 y 43.

**Tabla 6.** Desviación de las energías de excitación vertical (en eV) tipo  $n-\pi^*$  respecto a los datos experimentales y a la mejor predicción teórica. Todos los estados son singletes con  $E < 7.0$  eV.

		CNDOL/2SS	CNDOL/1CS	CNDOL/2CC	PM3	OM2	INDO
<i>Excitaciones <math>n-\pi^*</math></i>							
<b>N total</b>	<i>Exp.</i>	26	26	18	26	22	26
	<i>MPT</i>	32	32	24	32	28	32
<b>Media</b>	<i>Exp.</i>	-0.15	-0.26	0.07	-0.92	-0.22	-0.15
	<i>MPT</i>	-0.19	-0.28	-0.04	-1.05	-0.23	-0.19
<b>Dev. Estándar</b>	<i>Exp.</i>	0.52	0.56	0.46	0.71	0.48	0.44
	<i>MPT</i>	0.58	0.63	0.42	0.70	0.56	0.44
<b>Dev. máx. (+)</b>	<i>Exp.</i>	0.71	0.62	0.81	0.29	0.72	0.88
	<i>MPT</i>	0.75	0.81	0.6	0.59	1.42	0.92
<b>Dev. máx. (-)</b>	<i>Exp.</i>	-1.37	-1.46	-0.73	-2.09	-0.94	-1.21
	<i>MPT</i>	-1.37	-1.46	-1.14	-2.09	-1.07	-1.06
<b>DMA</b>	<i>Exp.</i>	0.36	0.44	0.36	0.59	0.39	0.32
	<i>MPT</i>	0.46	0.54	0.31	0.56	0.42	0.36

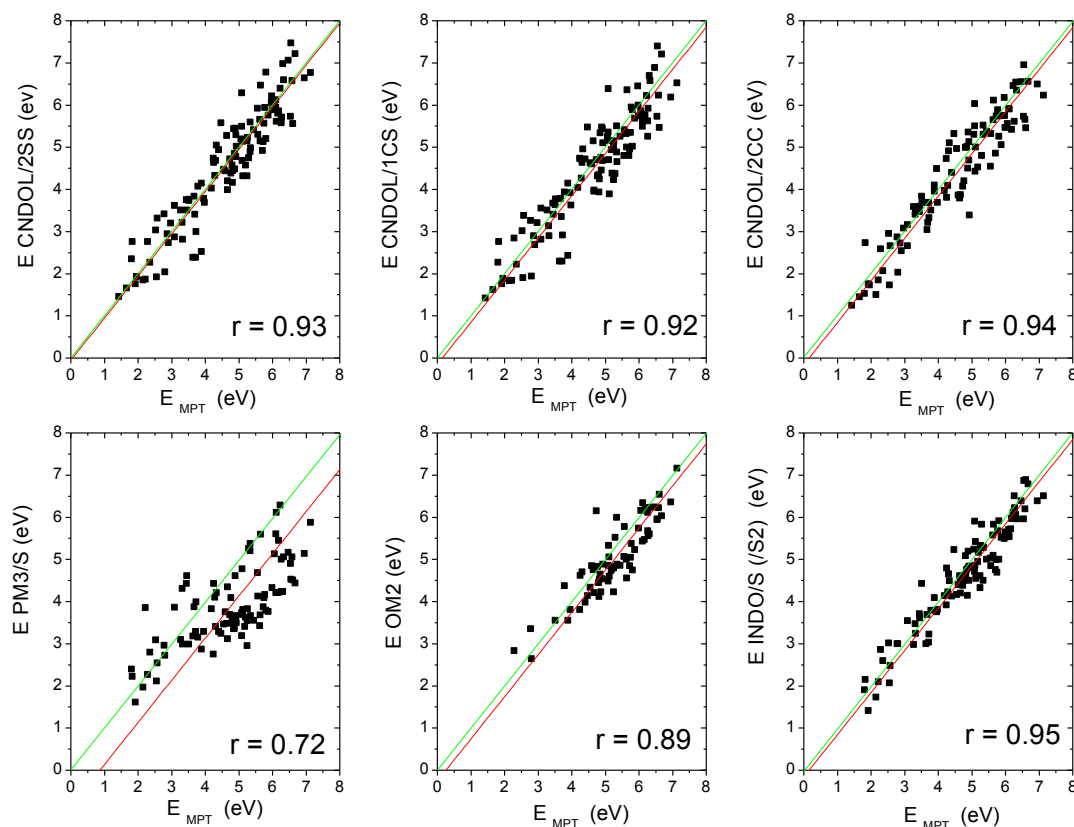
\* Se excluyen los compuestos; 1, 5, 20, 21, 22, 27, 41, 42 y 43.

Los estadígrafos evaluados para las variantes del método CNDOL en la Tabla 5 muestran que en general, los Hamiltonianos escogidos describen adecuadamente las transiciones electrónicas tipo  $\pi-\pi^*$ . La media de las desviaciones se encuentra ligeramente subestimada para CNDOL/2CC, pero el error medio absoluto (DMA) es semejante en todos los Hamiltonianos CNDOL. Según la evaluación global realizada, CNDOL se desempeña en general con un error absoluto ligeramente superior al encontrado para los métodos OM2 e INDO. En cambio, para las transiciones electrónicas tipo  $n-\pi^*$  el método CNDOL/2CC se desempeña mejor que para el resto de las variantes CNDOL e incluso para los métodos que se comparan. Es de notar que en todas las evaluaciones el método PM3/S, a pesar de estar basado en la metodología NDDO que implica una aproximación más refinada de las integrales, aparece como inapropiado para el estudio de estados excitados.

Es necesario resaltar que a diferencia de CNDOL, los métodos OM2 e INDO, con sus variantes INDO/S e INDO/S2, han sido corregidos de alguna manera para reproducir datos

de referencia. El método OM2 aparece conceptualmente más completo que CNDOL e INDO debido al propio tratamiento corregido NDDO de las integrales<sup>42</sup> y a que incluye explícitamente energía de correlación al considerar un tratamiento de interacción de configuraciones extendido (CISDTQ)<sup>38</sup>. A pesar de que este método ha sido calibrado para reproducir propiedades de estado base moleculares, su desempeño es esencialmente correcto para reproducir los estados excitados de este grupo de moléculas. Por otra parte, el método INDO/S ha sido parametrizado explícitamente para reproducir datos espectroscópicos de muchas de las moléculas incluidas en la presente evaluación<sup>59,69</sup>. Como se mencionó anteriormente la variante INDO/S2 es esencialmente igual a INDO/S, incluyendo además nuevos parámetros para el oxígeno<sup>69</sup> que mejoran las energías predichas para los compuestos que contienen este átomo. Tanto para CNDOL como para INDO es de esperar un error menor al describir excitaciones electrónicas que no presenten un peso significativo de dobles excitaciones en su modelación. En la siguiente sección se discutirán detalles acerca de la eficiencia relativa de los métodos considerados.

El comportamiento global de CNDOL, para todos los estados electrónicos singletes considerados se puede juzgar mediante los gráficos de correlación que se muestran en la Figura 8. A pesar de que se escogen como referencia los datos de MPT por presentar una mayor cantidad de puntos, la tendencia es similar cuando se hace la correlación referida a los datos experimentales. En todos los casos el ajuste se realizó considerando pendiente unitaria. Todos los métodos CNDOL presentan una correlación lineal elevada razonable dentro de lo esperado para la aproximación.



**Figura 8.** Correlación de las energías de excitación vertical de los estados considerados en el estudio ( $E < 7$  eV) utilizando la mejor predicción teórica (MPT) como datos de referencia. Se excluyen los compuestos; 1, 5, 20, 21, 22, 27, 41, 42 y 43 para todos los métodos.

### 3.4.2. Costo computacional de los métodos evaluados

En la actualidad, estimar la factibilidad de los métodos que se proponen es un requerimiento imprescindible debido al desafío real que representa predecir energías de excitación en sistemas moleculares realmente grandes. En la Tabla 7 se muestran los tiempos de cálculo requeridos por los métodos evaluados utilizando las moléculas de hexatrieno (3), pentaceno (12) y porfirina (31) como referencia. El costo computacional del programa NDOL solo se reporta para el uso del Hamiltoniano CNDOL/1CS, ya que las otras opciones consumen tiempos equivalentes. El método PM3/S no será analizado por falta de datos debido a la no disponibilidad del paquete MNDO99<sup>121</sup> que incluye el algoritmo. Por la misma razón, solo se presentan los tiempos para el hexatrieno reportados



para el algoritmo OM2<sup>38</sup>. Una inspección simple sobre los tiempos consumidos por los diferentes métodos para el compuesto (3) nos muestra que el cálculo CNDOL/1CS implica menor costo computacional. Una comparación más directa puede establecerse entre los métodos basados en CIS; ZINDO/S y CNDOL, ya que se realizan con un número de CES semejantes y en ambos casos los programas utilizan un solo procesador. En cambio, es de destacar que el método OM2 se presenta como un código muy eficiente para el procedimiento de CI que se realiza.

**Tabla 7.** Tiempo de cálculo de los métodos evaluados utilizando hexatrieno (3), pentaceno (12) y porfirina (31) como moléculas de referencia<sup>a</sup>

Métodos <sup>b</sup>	Hexatrieno (3) $t_{\text{CPU}}$ (s) {CES}	Pentaceno (12) $t_{\text{CPU}}$ (s) {CES}	Porfirina (31) $t_{\text{CPU}}$ (s) {CES}
CNDOL/1CS {CES <sub>MP</sub> }	0.02 {134}	66.25 {2601}	104.51 {3021}
CNDOL/1CS {CES = $n$ }	0.004 {32}	0.08 {102}	0.21 {110}
OM2 <sup>c</sup> (CISDTQ)	0.03 {165} <sup>c</sup>	--	--
ZINDO/S	0.90 {100}	1.50 {100}	1.60 {100}

<sup>a</sup> El espacio activo difiere entre los métodos según se señala en el texto;

-CNDOL/1CS utiliza los CES que brindan la mejor predicción {CES<sub>MP</sub>} ó ( $\sigma = k$ ) y las CES correspondientes al número de OA  $n$  {CES =  $n$ } ó ( $\sigma = n$ ). Programa NDOL2010.v7.0<sup>96</sup>

-ZINDO/S utilizan CES restringidas a 100 como opción predeterminada en Gaussian03<sup>97</sup>.

-OM2 utiliza un espacio activo que incluye todos los OM  $\pi$  y  $\pi^*$ , para el cual mezcla todas las configuraciones simples, dobles, triples y cuádruples (CISDTQ según sus siglas en inglés)<sup>38</sup>. Programa MNDO99<sup>121</sup>, el cual utiliza algoritmo semi-directo para todos los cálculos.

<sup>b</sup> Los tiempos de cálculo ( $t_{\text{CPU}}$ ), excepto para OM2, se refieren a un CPU Intel(R) Xeon(R) CPU X5450 3.00GHz /64 Bits /8 proc. <sup>c</sup> El tiempo de cálculo de OM2 está referido a AMD Opteron(tm) 845 2.8 GHz/64 Bits/8 proc<sup>38</sup>.

\*Unidad central de procesamiento = CPU (según sus siglas en inglés)

Para las moléculas de mayor tamaño, compuestos 12 y 31, CNDOL/1CS requiere más tiempo que ZINDO, ya que utiliza todas las posibles CES (FCIS) para brindar la mejor predicción. Sin embargo, CNDOL/1CS requiere mucho menos tiempo de cálculo si se comparan ambos procedimientos utilizando dimensiones semejantes de la matriz de CIS. Es importante mencionar que en sistemas suficientemente grandes, como los que se muestran posteriormente, los estados excitados predichos mediante CNDOL convergen rápidamente al aumentar la dimensión de la matriz de CIS. En estos casos, el número de OA de base ( $n$ )

es suficientemente grande y por consiguiente no aparecen términos separados energéticamente ( $\Delta(H_{\sigma_{máx}})$ ) que limiten el número de CES a utilizar. En efecto, se obtienen resultados satisfactorios para  $CES = n$  ( $\sigma = n$ ), cuando se tratan sistemas de ~1000 OA de valencia. Desde este punto de vista, el hecho de que CNDOL requiera menos de 2 minutos para diagonalizar matrices de 3012x3012 términos (porfirina), nos permite extender el método hacia el estudio de grandes sistemas moleculares, siendo este nuestro principal interés.

Finalmente, utilizando los mismos recursos computacionales, extendemos la comparación sobre la eficiencia de los métodos propuestos respecto al método TD-DFT. Así, para el propio cálculo de la porfirina (31) el método TD-DFT consume más de 15 minutos, utilizando el funcional B3LYP y la base mínima 3-21G. Esta relación de costos computacionales predice la viabilidad de los métodos aproximados para el estudio de grandes sistemas, para los que TD-DFT y métodos *ab initio* superiores resultan impracticables.

### **3.5. Evaluación del término de Coulomb e intercambio**

En el sentido de adentrarnos en la naturaleza de las transiciones electrónicas, es necesario analizar los cambios en la función de onda que determina el estado del sistema en su evolución durante la excitación. Varias aproximaciones buscan describir directamente las diferencias entre las densidades electrónicas del estado base y el excitado, para evitar o facilitar el análisis usualmente complejo de la función de onda del estado excitado<sup>24</sup>. De igual modo, se ha brindado atención especial a los estudios sobre el acoplamiento electrónico entre cromóforos en un estado excitado donde se presenten procesos de transferencia de cargas<sup>26,28,29</sup>. En general, estas interacciones vienen dadas por los valores que toman las integrales bielectrónicas, cuya evaluación representa usualmente una tarea de alta demanda computacional. Sin embargo, como alternativa se han utilizado satisfactoriamente métodos semiempíricos para estudiar estos fenómenos en grandes sistemas moleculares<sup>28</sup>.

Desde el punto de vista del modelo del excitón, tal y como se ha comentado en el epígrafe 1.3, la ‘cuasi-partícula’ electrón-hueco (*e-h*) se encuentra también gobernada por estas

interacciones de Coulomb<sup>1</sup>. Consecuentemente, para describir el grado de atadura del excitón es necesario considerar los cambios en las interacciones electrónicas después de la excitación. En este sentido, la metodología de CIS se considera eficaz para lograr óptimas energías de transición, interacciones  $e-h$  y redistribuciones de cargas dadas por excitones originados por absorción de luz<sup>1</sup>. De acuerdo a lo propuesto en la sección 3.3, es esperable entonces, que la energía de contribuciones de Coulomb e intercambio (CE) a la transición electrónica pueda utilizarse para predecir cuando el electrón y el hueco se encuentran atados, o cuando ellos actúan como cargas libres para cada configuración. A continuación realizaremos una exploración de todos los posibles escenarios en los cuales es relevante evaluar el significado de los términos CE.

### **3.5.1. Término CE en moléculas aisladas**

Inicialmente, utilizaremos la evaluación numérica del término (CE) propuesto para interpretar el papel del mismo sobre las transiciones electrónicas descritas para cada molécula estudiada anteriormente. Una inspección preliminar de los resultados nos permite comentar algunas reglas generales apreciables. Todos los términos CE se presentan en las tablas correspondientes del Anexo 1 junto con las energías y la fortaleza del oscilador de cada transición. Debido al extenso volumen de datos, hemos escogido los compuestos: 3, 12, 26, 29, 34, 44 y 47 como representativos para ilustrar los resultados en la Tabla 8. Los tres Hamiltonianos CNDOL evaluados muestran los términos de energía CE con tendencias similares, es por ello que en general se representan aquellos datos obtenidos por la variante CNDOL/1CS. Como excepción, para el compuesto 34 de la serie de los aldehídos, cetonas y amidas, se describen los CE obtenidos mediante la variante CNDOL/2CC, debido a que sus resultados son más apropiados, tal y como se explicó en el epígrafe anterior.

La Tabla 8 muestra que las diferencias significativas entre las energías CE surgen generalmente en moléculas que contienen diferentes tipos de excitaciones,  $n-\pi^*$ ,  $\pi-\pi^*$  y  $\pi-\sigma^*$ . Estas relaciones podrían entonces utilizarse para confirmar la asignación correcta de cada estado excitado. De esta manera, se utilizaría a los CE como un descriptor del tipo de excitación en lugar de utilizar la clasificación cualitativa basada en la topología de los orbitales. En sistemas moleculares complejos, y/o grandes, resulta difícil identificar la naturaleza de las transiciones sobre la base de la simetría molecular, e incluso las simetrías

locales muchas veces no se distinguen. Como consecuencia de evaluar el término CE después del tratamiento de CIS para el conjunto de moléculas, se encuentra que las transiciones tipo  $n-\pi^*$  presentan elevadas contribuciones de las interacciones electrónicas. Este hecho debe de estar originado por la naturaleza cuasi local de estas transiciones y como consecuencia de una importante atadura o asociación de cargas durante la excitación. En concordancia con los valores pequeños de CE encontrados, las transiciones electrónicas tipo  $\pi-\pi^*$  aparecen como excitaciones menos atadas o extendidas en toda la molécula que las  $n-\pi^*$ .

**Tabla. 8.** Términos de energía de Coulomb e intercambio (CE) obtenidos por CNDOL para las transiciones electrónicas correspondientes a un conjunto de las moléculas estudiadas<sup>a</sup>

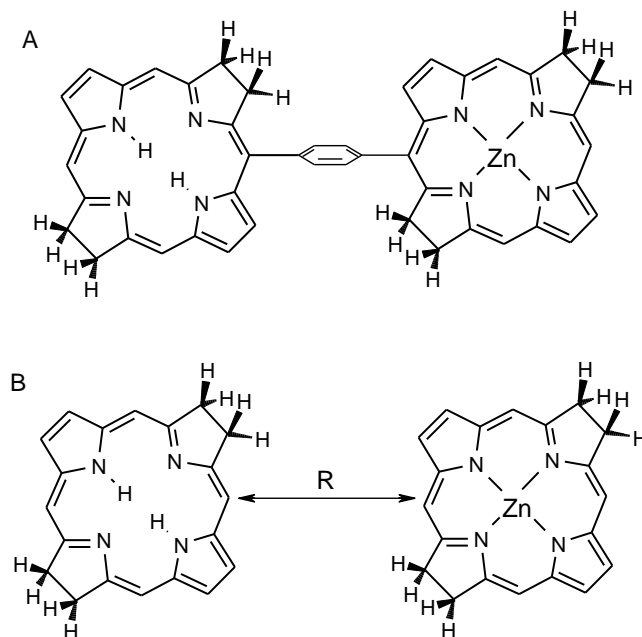
Mol.	Estado	CE (eV)	Mol.	Estado	CE (eV)
3	$1^1B_u (\pi-\pi^*)$	3.18	34 <sup>b</sup>	$1^1A'' (n-\pi^*)$	5.23
	$2^1A_g (\pi-\pi^*)$	3.57		$2^1A' (\pi-\pi^*)$	3.84
12	$1^1B_{2u} (\pi-\pi^*)$	2.41		$3^1A' (\pi-\pi^*)$	3.85
	$1^1B_{3u} (\pi-\pi^*)$	2.90		$4^1A' (\pi-\pi^*)$	4.12
	$2^1B_{3u} (\pi-\pi^*)$	2.77		$5^1A' (\pi-\pi^*)$	4.24
26	$1^1B_1 (n-\pi^*)$	6.14	44	$1^1B_g (n-\pi^*)$	4.40
	$1^1A_2 (n-\pi^*)$	5.90		$1^1B_u (\pi-\pi^*)$	3.45
	$2^1A_1 (\pi-\pi^*)$	4.16		$1^1B_u (\pi-\pi^*)$	3.28
	$2^1A_2 (n-\pi^*)$	6.27	47	$2^1A' (\pi-\pi^*)$	4.11
29	$1^1B_2 (\pi-\pi^*)$	3.99		$1^1A'' (n-\pi^*)$	5.40
	$1^1B_1 (\pi-\sigma^*)$	6.23		$2^1A'' (n-\pi^*)$	5.75
	$1^1A_1 (\pi-\pi^*)$	4.29		$3^1A' (\pi-\pi^*)$	4.07

<sup>a</sup> Los resultados corresponden en su mayoría a CNDOL/1CS. <sup>b</sup> Resultados correspondientes a CNDOL/2CC. (3) E-hexatrieno; (12) pentaceno; (26) piridazina; (29) tiofeno; (34) benzaldehído; (44) azo-benceno; (47) citosina.

### 3.5.2. Término CE en agregados moleculares

Para continuar valorando el sentido de las energías CE, ahora exploraremos un complejo molecular típico en el cual se presentan transferencias de cargas (TC) de largo alcance. Es

de resaltar que en la comprensión de los procesos de TC que ocurren en los complejos recolectores de luz naturales se encuentran los fundamentos principales para un diseño eficiente de dispositivos artificiales con cromóforos adecuados para la conversión de la energía solar<sup>131,132</sup>. En este sentido, varios modelos del complejo molecular Zincbacterioclorina-Bacterioclorina han sido extensivamente estudiados en los últimos años<sup>23,132</sup>. El modelo Zincbacterioclorina-Bacterioclorina enlazado mediante un grupo fenilo (ZnBC-fenil-BC) se caracteriza por una superposición  $\pi$  despreciable entre el sistema  $\pi$  de los anillos ZnBC y BC y el grupo fenilo enlazador en orientación perpendicular (Figura 9. A.). Estas características confieren al complejo un intercambio electrónico reducido o mínimo en el estado base y como consecuencia las geometrías y los estados excitados de más baja energía ( $\pi$ - $\pi^*$ ) de las clorinas en el complejo (ZnBC-fenilo-BC) son comparables con las de los monómeros aislados. Este sistema también se ha utilizado como modelo para guiar el desarrollo de metodologías TD-DFT que corrigen el error en la descripción de estados de TC a largo alcance<sup>23</sup>.



**Figura 9.** Estructura molecular del complejo (1,4)-fenil-Zincbacterioclorina-Bacterioclorina (ZnBC-fenil-BC) y el modelo del complejo derivado (ZnBC-BC) en A y B respectivamente. La coordenada de distancia (R) se define mediante los átomos de carbono previamente enlazados como señala la flecha.

La Tabla 9 muestra las energías de transición y sus contribuciones CE correspondientes obtenidas mediante CNDOL/1CS para los 10 estados excitados de más baja energía del complejo ZnBC-fenil-BC. La estructura calculada del complejo se corresponde con la geometría optimizada (B3LYP/6-31G\*) suministrada por los autores Dreuw y Head-Gordon<sup>23</sup>. De acuerdo con lo esperado, todas las posibles CES fueron seleccionadas automáticamente por el programa (sección 3.2) para construir la matriz de CIS. Los resultados muestran que el orden de estados descritos por CNDOL/1CS concuerda con las observaciones experimentales. Un análisis de los OMs muestra que los estados de TC (filas grises en la tabla) se encuentran a energías superiores respecto a los estados Q de las moléculas de clorinas individuales. Así, se corrobora nuevamente que los estados de TC en este complejo no desactivan la fluorescencia del sistema<sup>23</sup>. La Tabla 9 también muestra que las energías de excitación asignadas a los estados Q y B correspondientes se describen adecuadamente tomando como referencia los máximos de absorción reportados para las moléculas aisladas ZnBC y BC<sup>132</sup>. Más aún, la contribución CE a las energías de los estados de TC es mínima. Este hecho indica una baja atadura del excitón y como consecuencia esperada, un desplazamiento de cargas importante entre ambos lados del sistema durante una excitación que haya sido provocada por la absorción de un fotón. Debido a que estos estados de TC se describen mayormente mediante la contribución de un determinante monoexcitado, los valores de CE corresponden al valor de las integrales bielectrónicas entre los OMs involucrados y no se afectan mediante la función de onda optimizada por CIS. A partir de este modelo simple, los valores de CE nos permiten inferir interacciones intra o intermoleculares asociadas con las transiciones electrónicas.

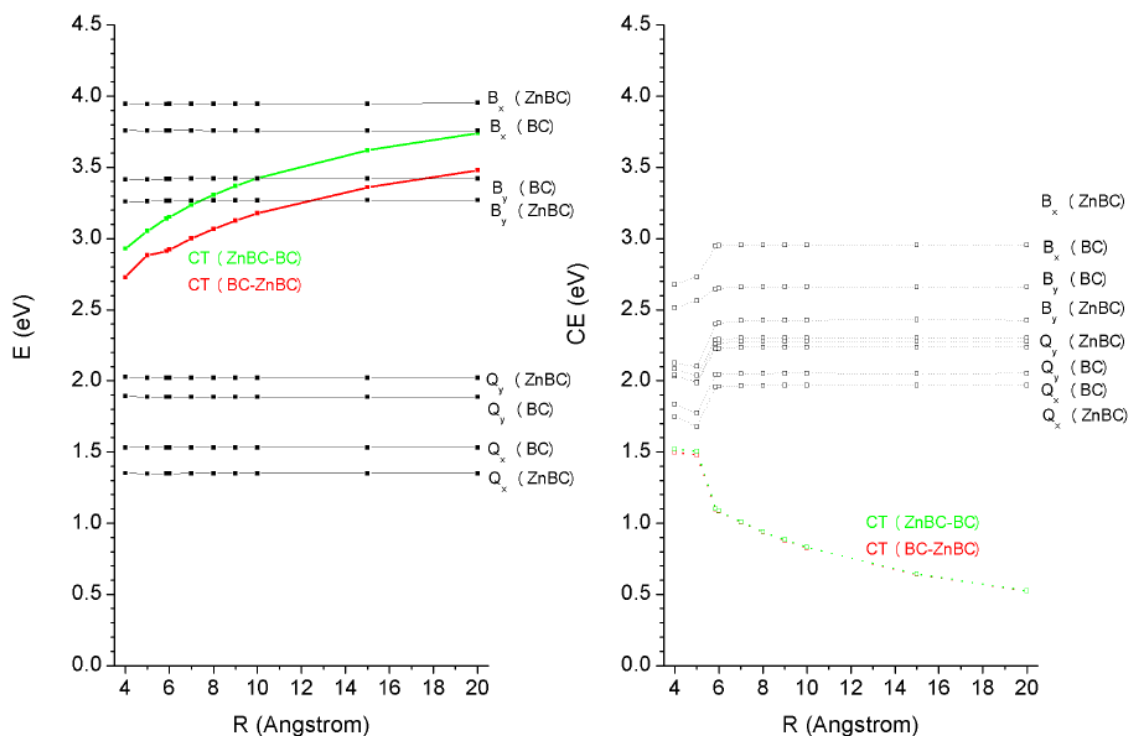
**Tabla 9.** Descripción CNDOL/1CS de los 10 estados singletes de baja energía del complejo (1,4)-fenil-Zincbacterioclorina-Bacterioclorina (ZnBC-fenil-BC), junto a los máximos de absorción experimental de los monómeros<sup>132</sup>. (E exp. monómeros).

Estado	E	<i>f. osc.</i>	CE	Transiciones	E exp. monómeros
1	1.37	(f)	1.95	ZnBC (Q <sub>x</sub> )	1.65
2	1.54	(f)	2.06	BC (Q <sub>x</sub> )	1.6
3	1.88	(m)	2.18	BC (Q <sub>y</sub> )	2.3

4	1.99	(m)	2.23	ZnBC ( $Q_y$ )	2.2
5	2.94	(p)	1.13	BC $\rightarrow$ ZnBC	
6	3.18	(p)	1.18	ZnBC $\rightarrow$ BC	
7	3.19	(f)	2.28	ZnBC ( $B_y$ )	3.2
8	3.34	(f)	2.25	BC ( $B_y$ )	3.1
9	3.63	(m)	2.58	BC ( $B_x$ )	3.4
10	3.69	(m)	2.59	ZnBC ( $B_x$ )	3.46

\*E es la energía de excitación calculada y CE el valor correspondiente a la contribución de Coulomb e intercambio. Ambos en eV. La fortaleza del oscilador ( $f_{osc.}$ ) se representa de manera cualitativa con la letra inicial; ‘d’ (débiles,  $f < 10^{-2}$ ), ‘m’ (media,  $10^{-1} < f \leq 10^{-2}$ ), ‘f’ (fuerte,  $f \geq 10^{-1}$ ) y ‘p’ para transiciones prohibidas ( $f = 0$ ).

Por otro lado, el complejo ZnBC-BC, que no presenta el grupo fenilo enlazando a las clorinas, ha sido considerado un modelo apropiado para estudiar la dependencia de las energías de excitación de los estados de TC con respecto a la separación espacial de las cargas<sup>23</sup>. Para estudiar esta dependencia mediante los valores de CE propuestos, construimos el mencionado modelo removiendo el grupo fenilo y dejando intacto el complejo plano ZnBC-BC según se muestra en la Figura 9.B. La distancia intermolecular (R), definida entre los átomos de carbono que estuvieron enlazados al fenilo, se varió entre 4.0 y 20.0 Å a lo largo del plano de coordenadas. Como era de esperar, cuando R toma valores cercanos a los del complejo enlazado (ZnBC-fenil-BC) (~ 8.5 Å), la energía y el orden de los estados estudiados no varían apreciablemente. En la Figura 10 se muestra la tendencia asintótica correcta de las curvas de energía potencial correspondientes a los estados de TC (curvas en rojo y verde en la figura de la izquierda) cuando se incrementa la coordenada R entre ZnBC y BC. Las energías de excitación de los estados de TC muestran una tendencia correcta de variación según  $\sim 1/R$ , mientras que los estados excitados de valencia Q y B no cambian con la distancia intermolecular. La contribución CE a la energía de estos estados también varía en consecuencia con el aumento de R, como se muestra a la derecha de la misma Figura 10. Las líneas de puntos en rojo y verde ahora exhiben una disminución del efecto de estabilización proporcionado por las interacciones electrónicas como consecuencia de la separación de las cargas.



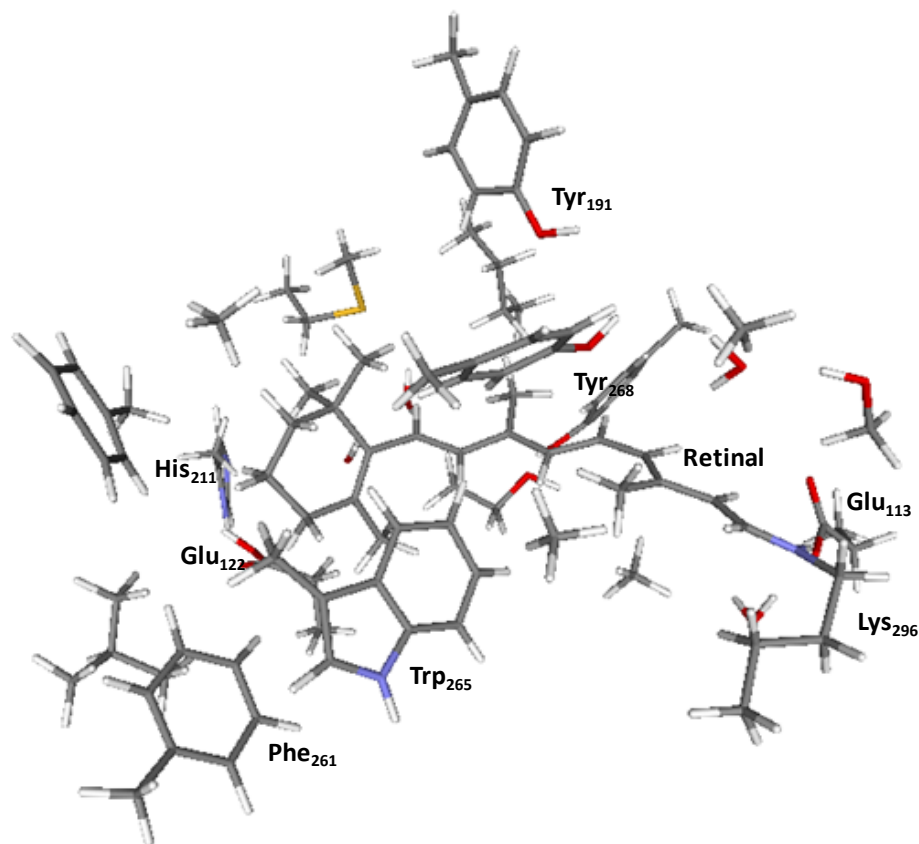
**Figura 10.** Variación de las curvas de energía potencial obtenidas mediante CNDOL/ICS de los 10 estados singletes de más baja energía (gráfico de la derecha) del complejo modelo ZnBC-BC respecto a la variación de la coordenada R (ver Figura 9 B). La variación correspondiente de los valores CE se presentan en el gráfico de la izquierda.

Utilizando los valores de CE como un posible índice de atadura de cargas y localización de las excitaciones, nos proponemos ahora describir sistemas moleculares más complejos como son los enrejados proteicos. Con tal objetivo hemos escogido un modelo de la Rodopsina, proteína que actúa como sensor de luz para el proceso de visión en mamíferos y animales superiores<sup>133</sup>, para describir la naturaleza de las transiciones electrónicas de baja energía. Mediante la absorción de un fotón tiene lugar la fotoisomerización del cromóforo retinal, que aparece enlazado covalentemente con una lisina mediante una base de Schiff protonada, y así comienza el ciclo de la visión. El corrimiento espectral del retinal, así como la influencia sobre el mismo del ambiente proteico en los diferentes pasos del ciclo, ha sido ampliamente estudiado en los últimos años desde el punto de vista experimental<sup>134</sup> y teórico<sup>120,135</sup>. Debido al gran número de investigaciones, en la actualidad ya existe un consenso general sobre la importancia de considerar el efecto del ambiente proteico para tener una descripción confiable del fenómeno. Sin embargo, el gran número de átomos que



implica cualquier modelo estructural de este sistema, hace que los métodos teóricos para abordar el mismo requieren un alto grado de aproximación. En este sentido la aproximación híbrida QM/MM, que trata cuánticamente (QM) una pequeña región dentro de todo el sistema descrito por mecánica molecular (MM), incluyendo además simulaciones de dinámica molecular (DM), ha sido utilizada con éxito para predecir los modelos estructurales a partir de la información obtenida mediante difracción de rayos X (DRX) de la rodopsina bovina<sup>120,135-138</sup>. Bajo este mismo esquema, la región QM, que incluye al retinal, a la base de Schiff, al contraón glutamato y a otros aminoácidos cercanos espacialmente, conjuntamente y en algunos casos con agua, ha sido utilizada para predecir los estados excitados de más baja energía del sistema<sup>120,135,137</sup>.

Mediante la aproximación CNDOL/2SS se logró calcular por vez primera la función de onda completa del enrejado proteico del retinal (Retinal Binding Pocket-RBP, según sus siglas en inglés), a partir de un modelo del estado oscuro de la proteína<sup>36</sup>. El modelo geométrico se obtuvo aplicando la metodología QM/MM DM bajo el código de Car-Parrinello (CPMD según sus siglas en inglés)<sup>138</sup>. La estructura calculada por CNDOL del RBP en este caso contiene 280 átomos y 622 OAs de los cuales 327 están ocupados<sup>36</sup> (ver Figura 11). Como era de esperar, este tipo de sistema poliatómico es suficientemente grande para obtener un resultado confiable de las energías de excitación por el método utilizando  $CES = \sigma = n$  para construir la matriz de CIS. De esta manera la energía de la primera excitación modelada (2.57 eV (483 nm))<sup>36</sup> se describe de acuerdo con las observaciones experimentales (2.48 eV (500 nm))<sup>133</sup>. Los resultados no varían significativamente al aumentar la dimensión de la matriz de CIS a  $CES = 10*n$  (2.53 eV (490 nm)), siendo este último un cálculo mucho más costoso.



**Figura 11.** Modelo del enrejado proteico del retinal (RBP según sus siglas en inglés) en la Rodopsina.

Las primeras 10 transiciones electrónicas, las cuales se encuentran en el rango de energía que pueden exhibir consecuencias biológicas ( $E < 4$  eV), han sido seleccionadas para el presente análisis de los términos CE. Los detalles se resumen en la Tabla 10. En la columna de la derecha se describe la naturaleza de cada excitación predicha por el método de acuerdo con el análisis de los OM's involucrados con mayor contribución. Las etiquetas utilizadas para cada OM corresponden con los residuos de los modelos de proteína reportados<sup>133</sup>.

A partir de la Tabla 10 se pueden identificar fácilmente dos rangos de valores para las contribuciones CE a las excitaciones electrónicas presentadas. Muchas aparecen como transiciones electrónicas en las cuales no se verifican efectos importantes de las interacciones electrónicas ( $CE < 2.5$  eV). De acuerdo con el significado que hemos

valorado para las energías CE, las excitaciones 1, 2, 3 y 5, que incluye la excitación de más baja energía del sistema, corresponden a transiciones electrónicas intermoleculares en el RBP. Así mismo, el análisis de los OM involucrados en la excitación presentados en la tabla, describen estas transiciones como una transferencia de carga (TC) desde el residuo del contraión glutamato (Glu<sub>113</sub>) hacia el polieno del retinal (ret. polieno). Las transiciones 4 y 7 también aparecen como estados excitados de TC involucrando diferentes residuos del modelo del RBP. En cambio, las transiciones 6, 8 y 9 se describen como excitaciones intramoleculares en sus respectivos residuos con OM localizados en los mismos. Las contribuciones CE a la energía de excitaciones en estos casos son elevadas, tomando valores por encima de los 5 eV.

**Tabla 10.** Descripción CNDOL/2SS de las transiciones electrónicas de baja energía del modelo RBP, mediante los Orbitales Moleculares (OM) involucrados.

Transición	E	<i>f. osc.</i>	CE	OM involucrados (descripción cualitativa)
1	2.53	<i>M</i>	2.12	82% HOMO (Glu <sub>113</sub> ) → LUMO (ret. polieno)
2	2.91	<i>F</i>	2.30	70% HOMO <sub>1</sub> (Glu <sub>113</sub> ) → LUMO (ret. polieno)
3	2.92	<i>F</i>	2.41	70% HOMO <sub>2</sub> , HOMO <sub>3</sub> (Glu <sub>113</sub> ) → LUMO (ret. polieno)
4	3.46	<i>M</i>	2.18	60 % A → LUMO (ret. polieno)
5	3.55	<i>D</i>	2.45	90% HOMO <sub>2</sub> , HOMO <sub>3</sub> (Glu <sub>113</sub> ) → LUMO (ret. polieno)
6	3.58	<i>D</i>	<b>6.29</b>	77% (Glu <sub>122</sub> ) → (Glu <sub>122</sub> )
7	3.61	<i>M</i>	2.12	50 % B → LUMO (ret. polieno)
8	3.66	<i>P</i>	<b>5.84</b>	75% HOMO (Glu <sub>113</sub> ) → (Glu <sub>113</sub> )
9	3.77	<i>D</i>	<b>5.91</b>	80% (His <sub>211</sub> ) → (His <sub>211</sub> )
10	3.92	<i>M</i>	2.31	42% (ret. ciclohexadieno) → LUMO (ret. polieno)

\* E es la energía de excitación calculada y CE el valor correspondiente a la contribución de Coulomb e Intercambio. Ambos en eV. La fortaleza del oscilador (*f. osc.*) se representa de manera cualitativa con la letra inicial; '*d*' (débiles,  $f < 10^{-2}$ ), '*m*' (media,  $10^{-1} < f \leq 10^{-2}$ ), '*f*' (fuerte,  $f \geq 10^{-1}$ ) y '*p*' para transiciones prohibidas ( $f = 0$ ). A y B representan un conjunto de OM delocalizados sobre diferentes residuos del sistema (Figura 11.). A: (Tyr<sub>268</sub>, Phe<sub>261</sub>, Glu<sub>113</sub>) y B: (Trp<sub>265</sub>, Phe<sub>261</sub>, Tyr<sub>191</sub>).

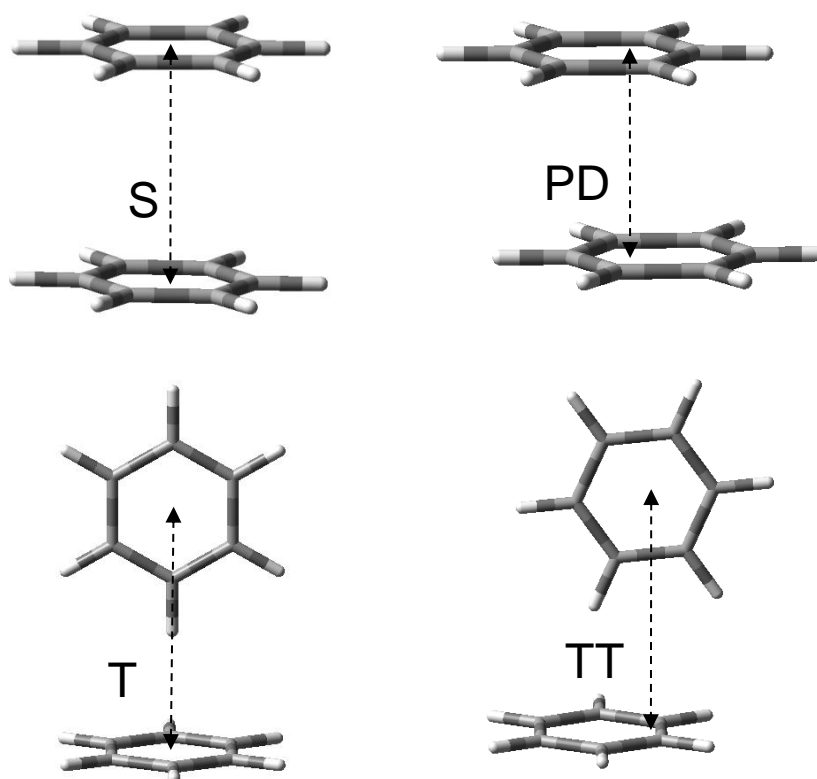
Un caso interesante en nuestra aproximación es la descripción cualitativa de la transición número 10. Esta aparece como una excitación que implica una TC desde el anillo ciclohexadieno del retinal (ret. ciclohexadieno) hacia el LUMO localizado en el polieno del propio retinal (ret. polieno). A pesar de que esta es una transición electrónica localizada en el cromóforo retinal, el valor de CE es bajo mostrando que la contribución de las interacciones electrónicas a la energía de excitación es pequeña. Estos resultados nos muestran que probablemente la TC tenga lugar entre dos regiones moleculares separadas en el espacio del cromóforo.

### **3.5.2.1. Término CE en modelos de sólidos y líquidos**

Es bien conocido que las interacciones electrónicas, que suelen modular las propiedades de excitación de los clusters o agregados de moléculas aromáticas, dependen fuertemente de la distancia y orientación relativa de los momentos de transición de las unidades monoméricas. Tanto es así, que los tipos de apilamientos  $\pi$ - $\pi^*$  ( $\pi$ - $\pi^*$  stacking, según sus siglas en inglés), y en general las interacciones no-covalentes que se encuentran comúnmente entre este tipo de moléculas, gobiernan sus disposiciones espaciales y consecuentemente, sus propiedades de excitación<sup>2,139</sup>. La modelación de los fenómenos fotoinducidos requiere comprender las características de las excitaciones electrónicas en este tipo de sistemas, así como su relación con lo descrito en este sentido para los monómeros aislados. De hecho, las transiciones electrónicas que involucran procesos de transferencia de energía y cargas, representan la base operacional de los componentes activos en dispositivos optoelectrónicos<sup>140</sup> y de muchos fenómenos relacionados con la vida<sup>141</sup>.

Se ha dedicado un esfuerzo considerable al estudio de clusters de moléculas aromáticas pequeñas como modelos simples, mediante procedimientos experimentales y teóricos<sup>26,142</sup>. En este sentido, los agregados de benceno han sido uno de los cromóforos más estudiados, tanto en su forma de cristal<sup>143-145</sup>, como en fase gas<sup>139,146</sup> o fase condensada<sup>147,148</sup>. En la SEP, obtenida mediante la modelación del estado base del dímero de benceno aislado, se encuentran representados los motivos estructurales de las biomacromoléculas y de sistemas moleculares complejos<sup>139,149</sup>. Se ha reportado que la SEP cuasi plana de este sistema describe cuatro estructuras diferentes: dímero (TT) con simetría  $C_s$ , dímero (T) con simetría

$C_{2v}$ , dímero (PD) con simetría  $C_{2h}$  y el dímero (S) con simetría  $D_{6h}$  (Figura 12), con energías de estabilización en el orden  $TT > T \geq PD \geq S$ <sup>149,150</sup>. También se han descrito las interacciones moleculares débiles que involucran los estados excitados singletes de baja energía de este dímero en la conformación  $S$ <sup>26,151</sup>. Una evaluación de los métodos mecanico cuánticos para el estudio de este tipo de sistemas muestra que aquéllos basados en funciones de onda se desempeñan correctamente<sup>26</sup>.



**Figura 12.** Estructuras del estado base del dímero del benceno: dímero tipo sandwich  $D_{6h}$  (S), dímero desplazado en paralelo  $C_{2h}$  (PD), dímero en forma de T  $C_{2v}$  (T) y dímero en forma de T torcido  $C_s$  (TT). La distancia entre bencenos se varía a lo largo del eje que indica la flecha discontinua en cada representación.

Nuestra propuesta ahora se basa en estudiar la dependencia de la energía de excitación y de las correspondientes contribuciones CE con respecto a la distancia y orientación relativa de los agregados del benceno. Inicialmente el estudio comprende describir el comportamiento del primer estado excitado  $B_{2u}$  ( $\pi$ - $\pi^*$ ) de las cuatro conformaciones más importantes del dímero del benceno. Una vez representado este sistema, el estudio se extiende a describir

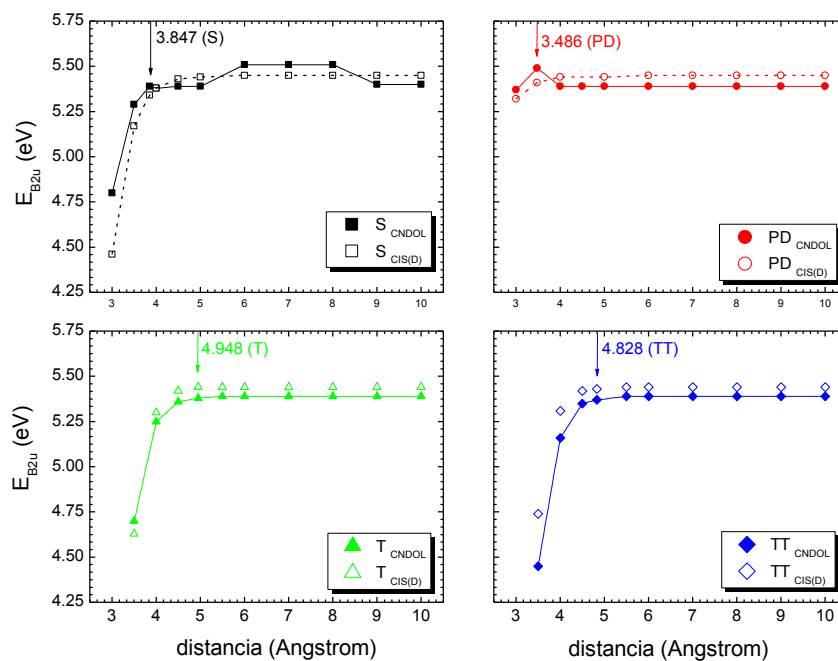
las propiedades de este estado en modelos de cristal, líquido y gas a bajas presiones de estos agregados.

Las geometrías de partida, en el caso de los dímeros del benceno, fueron tomadas de un trabajo previo<sup>149</sup>, donde se determinaron optimizando todos los gradientes de las coordenadas mediante la teoría de funcionales de la densidad incluyendo el procedimiento para corregir la energía dispersiva (DFT-D, según sus siglas en inglés). Para estudiar la dependencia de la energía de excitación del estado  $B_{2u}$  con la geometría para cada configuración de dímero, se variaron las distancias entre los centros de benceno a lo largo de un eje de forma tal que permanezca la simetría de partida, como se señala en la Figura 12. En nuestra aproximación consideramos que las geometrías de los bencenos individuales se mantienen fijas de acuerdo con las propias estructuras de partida, ya que la geometría del monómero no cambia significativamente al optimizar todo el sistema mediante métodos *ab initio*<sup>151</sup>. De esta manera se exploró la superficie en una dimensión al variar las distancias entre bencenos en el rango entre 3.0 y 10.0 Å. Para todo el estudio se utilizó el Hamiltoniano CNDOL/1CS, con el algoritmo que selecciona un número conveniente de CES para construir la matriz de CIS (sección 3.2). Las energías de excitación se obtuvieron además mediante el método *ab initio* CIS(D) que incluye la corrección mediante la teoría de perturbaciones de segundo orden<sup>86,152</sup> para las mismas geometrías moleculares para ser usadas como referencia de nuestros resultados. En este caso se utilizó el conjunto de base de Pople 6-31G\*\* y los cálculos fueron obtenidos mediante el paquete Gaussian03<sup>97</sup>.

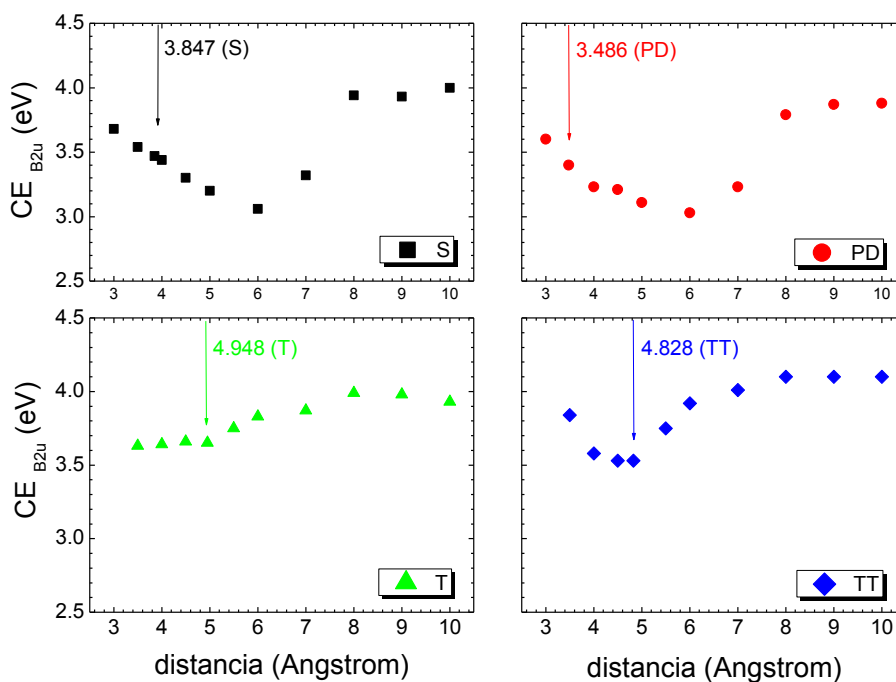
En la Figura 13 se muestran los resultados CNDOL y CIS(D) para los cuatro dímeros estudiados. Las líneas sólidas coloreadas fueron interpoladas entre los símbolos llenos para mostrar los resultados CNDOL y de manera semejante las líneas de puntos junto a los símbolos vacíos representan los resultados CIS(D). La distancia entre bencenos correspondiente a cada estructura optimizada se señala en el eje superior de cada gráfico. La energía de excitación CNDOL del estado  $B_{2u}$  es similar (~5.4 eV) en todas las conformaciones de dímero cuando la distancia entre bencenos es superior a 4 Å. Como se discutió previamente (sección 3.4), CNDOL sobrestima la energía de este estado al comparar con la MPT (5.08 eV<sup>15</sup>) y el máximo de absorción experimental (4.9 eV<sup>107</sup>). Sin embargo, la desviación absoluta se encuentra dentro del error esperado para el método.

Todas las conformaciones de dímero experimentan un corrimiento al rojo del estado excitado que se analiza, cuando la distancia entre monómeros disminuye con respecto al valor optimizado. En estos casos, las interacciones entre los sistemas aromáticos  $\pi$ , menos estabilizantes, podrían provocar cambios en la densidad electrónica que conduzcan a tal corrimiento. Es de notar que las conformaciones S, T y TT muestran desviaciones más pronunciadas cuando la distancia entre bencenos se reduce artificialmente a menos de 1 Å.

Las contribuciones CE a la energía de cada transición electrónica se muestran en la Figura 14, utilizando el mismo esquema de símbolos que en la Figura 13 para establecer la relación. Contrariamente a lo observado para las energías de excitación, el gráfico 14 muestra ahora cambios apreciables de la energía de contribución CE a las transiciones electrónicas de los diferentes dímeros al variar la distancia entre bencenos. Se distinguen dos tipos de superficie: una referida a las conformaciones S y PD de los dímeros y otra a las conformaciones tipo T (T y TT). En todos los casos, las energías CE tienden a un valor semejante y elevado cuando la distancias entre centros se aumenta a 8 Å. Luego este valor se mantiene casi constante a distancias mayores. Retomando el significado que hemos evaluado para el término CE, este comportamiento podría explicarse como consecuencia de la no interacción entre las nubes de carga de los bencenos durante la excitación a estas largas distancias. Consecuentemente, la transición electrónica que se describe debe estar localizada en cada molécula de benceno. Tal predicción pudo confirmarse al encontrar que estas excitaciones se reportan entre OM's localizados sobre cada monómero cuando se exploró la naturaleza de estas transiciones electrónicas mediante la amplitud de la función de onda. En cambio, a distancias menores de 8 Å los valores de CE obtenidos en cada caso disminuyen como tendencia general. Es posible que en estos casos la densidad electrónica durante la excitación sea compartida o transferida entre los monómeros, o sea, se encuentren menos atados el electrón y el hueco.



**Figura 13.** Curvas de energía potencial del estado singlete excitado  $B_{2u}$  respecto a la distancia entre bencenos para cada conformación de dímero (representada mediante colores). Líneas sólidas corresponden a resultados CNDOL (interpolaciones entre los símbolos llenos), mientras que las líneas de puntos son los resultados CIS(D) (interpolaciones entre los símbolos vacíos).



**Figura 14.** Energía de contribución CE del estado singlete excitado  $B_{2u}$  respecto a la distancia entre bencenos para cada conformación de dímero (representada en colores).



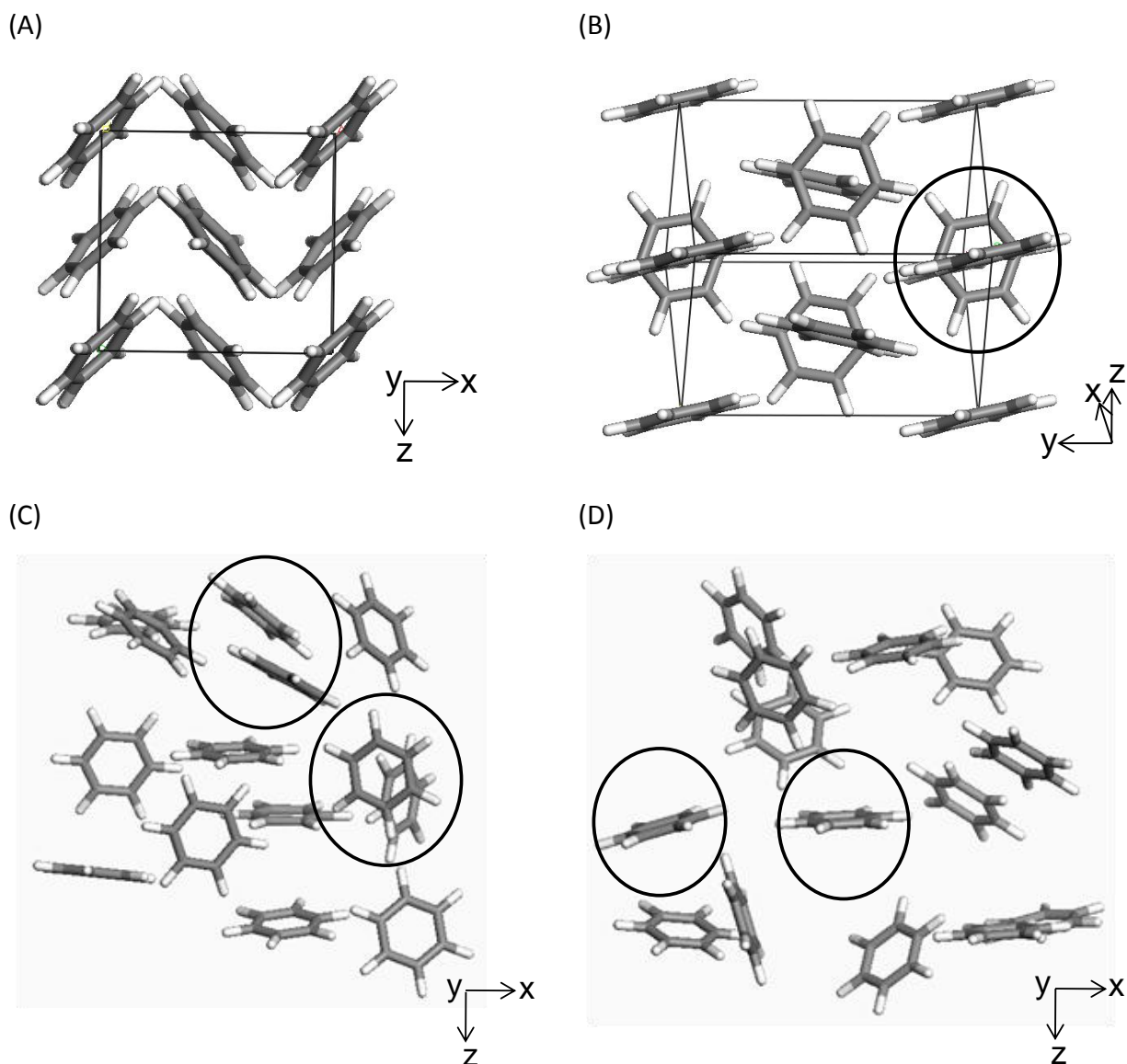
El comportamiento de las energías CE respecto a la distancia entre bencenos para la conformación de dímero TT es semejante a los encontrados para las estructuras tipo S y PD. Sin embargo, podemos destacar tres diferencias importantes: para la conformación TT los valores CE son mayores, la superficie es más plana y el mínimo se encuentra a distancias menores entre bencenos (4.0 – 5.0 Å). Las mayores contribuciones del CE en la conformación TT con respecto a las S y PD puede interpretarse considerando que las interacciones electrónicas se encuentren menos favorecidas en el primer caso, prevaleciendo un carácter localizado en la redistribución de la densidad de carga durante la excitación. La Figura 14 muestra semejantes características de los CE para la conformación T del dímero, aunque la superficie es más plana en este caso. De acuerdo con las deducciones anteriores, en este caso el carácter de TC de la transición electrónica se favorece cuando los bencenos se encuentran más cerca e incluso a distancias menores con respecto a la geometría optimizada del estado base.

Es importante notar que la distancia entre bencenos en la geometrías de estado base para cada dímero no están relacionadas directamente con el mínimo en la superficie de las energías CE. Las geometrías más estables para las conformaciones T y TT favorecen la delocalización electrónica durante la excitación. Sin embargo, en el caso de las conformaciones S y PD, las excitaciones que implicarían una menor atadura de cargas pueden encontrarse a distancias mayores entre bencenos con respecto a sus respectivos valores en las geometrías de estado base. Estos resultados nos muestran que es posible interpretar la atadura de las cargas en una transición electrónica de acuerdo con la geometría prevaleciente en sistemas o agregados moleculares más complejos.

Con la intención de destacar la importancia del uso de las contribuciones CE para mostrar las propiedades de las transiciones electrónicas en grandes sistemas, nos proponemos extender el presente estudio hacia la descripción del primer estado excitado en agregados de benceno. La modelación se realiza utilizando diferentes configuraciones de 14 moléculas de bencenos que forman, como se menciona anteriormente, estructuras que simulan los efectos de un cristal sólido, de estructuras ordenadas y desordenadas de un líquido y los efectos de un gas de benceno. Con tal fin, se utilizaron dos celdas unitarias: una correspondiente a la estructura del cristal de benceno reportado (sólido cristalino), y la otra

como una aproximación a la fase líquida de esta molécula (líquido ‘*Herringbone*’) que brindan los mismos autores<sup>144,145</sup>. Ambas estructuras han sido definidas por la literatura con la forma de espina de un pez o *Herringbone* y contienen las 14 moléculas de benceno en la celda unitaria como se muestra en la Figura 15 (A). Esta celda correspondiente al líquido *Herringbone* difiere ligeramente en las distancias entre centros de los bencenos con respecto a la reportada para el sólido<sup>144</sup>. Con la intención de obtener estructuras no correlacionadas para modelar el líquido, se exploró aleatoriamente el espacio configuracional de los 14 bencenos mediante el procedimiento MMH<sup>78</sup> (descrito en la sección 2.2). Las geometrías de estado base en este caso fueron optimizadas mediante el Hamiltoniano semiempírico PM6<sup>60</sup> implementado en el paquete MOPAC2009<sup>98</sup>. Los resultados del procedimiento brindaron 13 configuraciones que representan las estructuras de mínimo en la hipersuperficie explorada constituyendo el 99% de la población resultante. Finalmente, se generó un modelo que contiene un número equivalente de moléculas de benceno, pero ahora suficientemente separadas ( $\sim 15$  Å entre los centros) para representar el comportamiento de un gas a bajas presiones como se mencionó anteriormente.

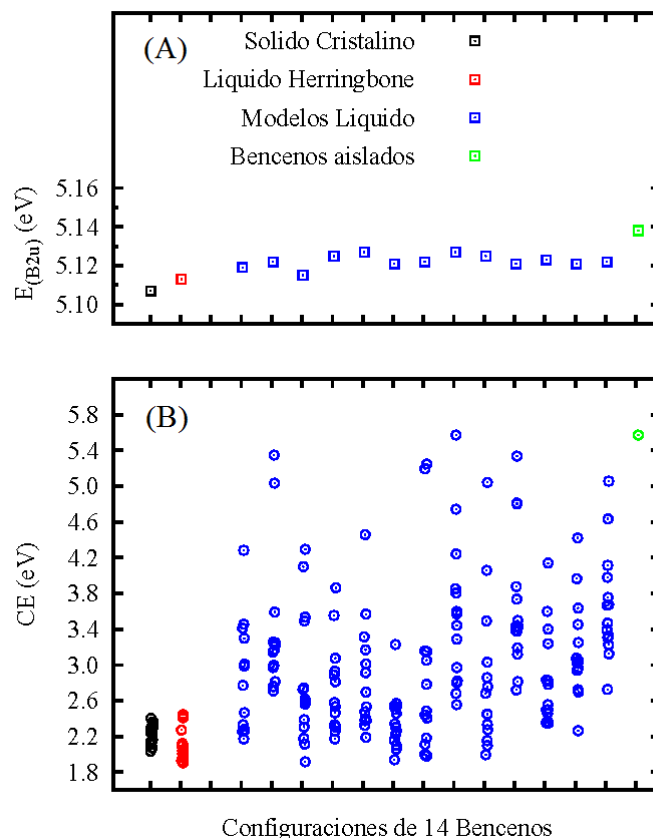
En la Figura 15 (B) se representa el modelo de la celda unitaria del benceno en una orientación espacial tal que permite visualizar que solo existe una conformación predominante entre los bencenos interactuantes. Esta es semejante a la conformación TT antes descrita para el dímero, donde la interacción ocurre a ambos lados del plano del benceno. En cambio, en la Figura 15 (C) y (D) se muestran dos conformaciones optimizadas de los modelos de líquido. Una estructura más compacta de los bencenos (C) donde se verifican diferentes tipos de interacciones entre ellos y otra donde se muestra que algunos modelos describen moléculas que aparecen aisladas o sin interacción en el agregado (D).



**Figura 15.** Modelos de agregados del benceno. Paneles (A) y (B) muestran la estructura *Herringbone* de la celda unitaria descrita para el cristal de benceno (sólido cristalino) en dos diferentes orientaciones, respectivamente. Los paneles (C) y (D) muestran dos de los modelos de líquidos obtenidos aleatoriamente, con diferentes conformaciones entre los bencenos interactuantes y con moléculas aisladas dentro del agregado, respectivamente.

La Figura 16 (A) muestra a continuación las energías de excitación del estado excitado  $B_{2u}$  ( $\pi$ - $\pi^*$ ) obtenidas para cada modelo de agregados de benceno. Es de resaltar que las energías de excitación del sólido cristalino, el líquido *Herringbone*, así como también la de todos los modelos de líquido, son menores que la obtenida para el modelo de gas a bajas presiones descrito anteriormente. Este resultado se corresponde con la tendencia de corrimiento hacia

el rojo (pocos cientos de  $\text{cm}^{-1}$ ) observado en los espectros de absorción al transitar de fase vapor a fase condensada<sup>147,153</sup>. Adicionalmente, los corrimientos al rojo obtenidos por CNDOL para los modelos de celda unitaria (sólido cristalino y líquido *Herringbone*) son comparables con los obtenidos por el método ZINDO con las mismas estructuras<sup>148</sup>.



**Figura 16.** Los cuadrados con puntos en el panel (A) corresponden a la energía del primer estado singlete excitado de las diferentes conformaciones de 14 moléculas de benceno: Sólido Cristalino (negro), Líquido Herringbone (rojo), modelos de líquido no correlacionados (azul) y modelo de gas a bajas presiones (verde). Los círculos con puntos en el panel (B) muestran las contribuciones CE a las correspondientes energías de excitación para cada configuración (los colores se presentan en correspondencia con las etiquetas del panel (A)).

Por otro lado, las transiciones electrónicas descritas por CNDOL para el sólido cristalino, el líquido *Herringbone* y muchos de los modelos de líquidos implican estados colectivos, de acuerdo con los coeficientes obtenidos de la expansión de CIS. Sin embargo, según lo esperado para el modelo de gas se presenta el caso contrario. Así, la excitación se describe

entre OM's localizados en cada molécula individual. Para presentar una descripción más detallada sobre la naturaleza de estas transiciones electrónicas, en la Figura 16 (B) se exponen las contribuciones CE (en la ordenada) a la energía de excitación para cada modelo de agregado estudiado.

En correspondencia con la complejidad de las estructuras que modelan al líquido, no se encuentran regularidades en las distribuciones de puntos (círculos azules) que representan la energías CE (Figura 16 (B)). Sin embargo, las excitaciones electrónicas en las estructuras regulares y compactas del sólido cristalino (círculos negros) y del líquido *Herringbone* (círculos en rojo), muestran valores de CE similares. La Figura 16 (B) muestra, en general, que los valores CE correspondientes a las excitación en el modelo de líquido *Herringbone* son ligeramente mayores a los encontrados para el sólido cristalino. Más aún, algunos de los modelos de líquido con estructuras no correlacionadas muestran que la transición electrónica presenta valores tan pequeños de CE como los encontrados para el modelo de la celda unitaria. Este hecho puede explicarse como una consecuencia de similitudes locales entre las conformaciones espaciales de los bencenos interactuantes en estos agregados. Por otro lado, de la figura se observa que la energía de contribución CE a la transición electrónica en el modelo de gas a bajas presiones (círculos verdes) es la más elevada. De acuerdo con lo observado en la Figura 15 (D) es esperable que algunos modelos de líquido presenten transiciones electrónicas con valores de CE similares a los encontrados para el modelo de gas.

En general, los valores más pequeños de contribuciones CE corresponden a excitaciones electrónicas delocalizadas con un carácter colectivo dentro del sistema, mientras que valores de CE elevados sugieren transiciones electrónicas localizadas en moléculas no interactuantes. De esta manera, sobre la base de nuestra aproximación, es posible inferir que las excitaciones en las estructuras propuestas de sólido cristalino, líquido *Herringbone* y otros modelos compactos de líquido, impliquen excitones menos atados<sup>44</sup>. Tales descripciones alientan el cálculo de la contribución CE como una herramienta prometedora para determinar propiedades relacionadas con los excitones en materiales y cualquier tipo de sistema nanoscópico ordenado o amorfo. El método aproximado CNDOL describe apropiadamente las energías de excitación y propiedades correspondientes en los sistemas

de agregados presentes hasta el momento. Consecuentemente, tanto el método como el valor estimado de CE se proponen para modelar sistemas más complejos dadas las facilidades de su implementación y la utilidad de sus resultados.

### 3.6. Excitaciones electrónicas del $C_{60}$ y sus agregados $\{C_{60}\}_x$

Hasta el momento, la descripción de los estados electrónicos de los fullerenos sigue siendo un desafío para la modelación computacional a cualquier nivel de teoría<sup>154-156</sup>. En particular, se han dedicado muchos estudios, con interpretaciones más o menos consistentes de las propiedades electrónicas y las transiciones ópticas de la molécula  $C_{60}$ <sup>157-161</sup>. Los autores Orlandi y Negri<sup>160</sup>, publicaron un resumen que describe los aspectos más relevantes de la estructura electrónica y propiedades espectroscópicas del  $C_{60}$  aislado. Estos autores muestran como los métodos semiempíricos<sup>162,163</sup>, basados en la teoría de CIS, ofrecen un esquema consistente de los estados excitados de esta molécula aislada. Las asignaciones propuestas se ajustan a cada uno de los máximos de absorción obtenidos a temperatura ambiente en solución de *n*-hexano<sup>164</sup>. El método TD-DFT ofrece también una descripción semi-cuantitativa de los datos experimentales<sup>159,161,165</sup>. Más aún, las energías de transición predichas mediante la aproximación de Hückel extendida<sup>154</sup> también se ajustan a la data experimental de acuerdo con las amplias regiones espectrales de cada banda. Sin embargo, un reporte reciente sobre cálculos *ab initio* basados en el tratamiento de CI, encuentra que las primeras transiciones electrónicas para el  $C_{60}$  aparecen a valores relativamente altos (5.8 y 6.3 eV)<sup>156</sup>. Estas energías, obtenidas considerando la correlación electrónica al incluir excitaciones dobles en la función de onda del sistema (CISD), se encuentran en el rango de una sola banda experimental<sup>159</sup>. De esta manera vuelven a surgir preguntas sobre la asignación de las bandas de absorción experimental que refuerzan la necesidad de seguir realizando estudios de modelación teórica de este sistema.

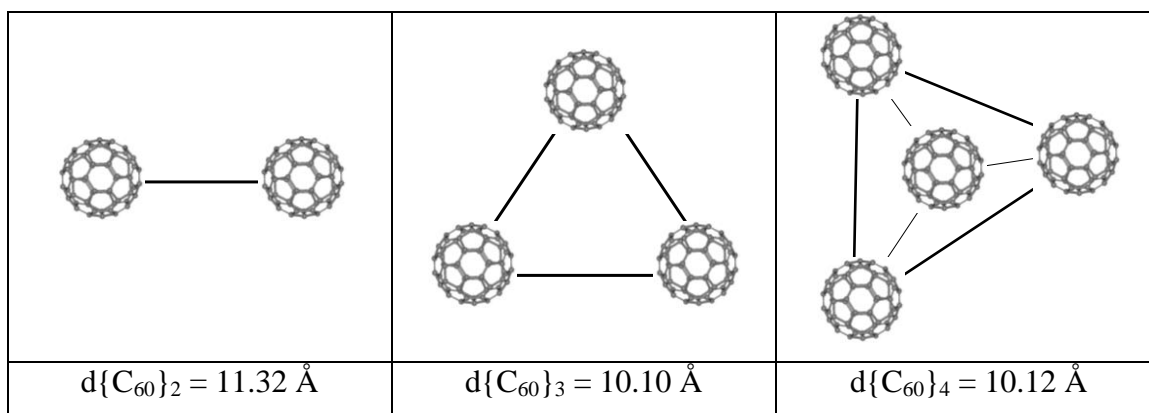
Por otro lado, muchas de las interpretaciones teóricas de los experimentos de absorción de luz han sido discutidos centrando la atención en la molécula de  $C_{60}$  aislada. Sin embargo, el espectro de absorción óptico de esta sustancia en solución, ya sea en *n*-hexano<sup>159</sup> o en agua<sup>166</sup>, presenta una marcada similitud al obtenido en estado sólido puro<sup>157,167</sup>. Este hecho puede estar relacionado con la formación de agregados moleculares o de interacciones moleculares significativos en solución. Así, una descripción más completa de las

propiedades macroscópicas de una muestra de fullereno requeriría considerar los efectos de interacción entre varias unidades de  $C_{60}$  sobre sus estados electrónicos. En este sentido, previamente fueron considerados dos modelos del dímero de  $C_{60}$  para estudiar la naturaleza de sus excitaciones<sup>168</sup>. Utilizando el método CNDO/S se estimó el carácter localizado de las transiciones electrónicas en un complejo de van der Waals, donde la distancia mínima entre las unidades de fullereno fue de 3.4 Å. Entonces se mostró que las excitaciones con carácter de transferencia de carga solo se encontraban a altas energías, mientras que las transiciones electrónicas de más baja energía se encontraban localizadas en cada una de las moléculas.

A continuación utilizaremos las facilidades del método CNDOL para describir las propiedades de excitación electrónica del  $C_{60}$  aislado, así como también de sus modelos de agregados  $\{C_{60}\}_x$  ( $x = 2, 3$  y  $4$ ). Los cálculos se desarrollan con la versión actual del programa NDOL2010, tal que para cada sistema se hace una selección eficiente de la dimensión de la matriz de CIS (sección 3.2). Debido a los resultados favorables obtenidos con sistemas moleculares semejantes, para el trabajo que se presenta se escoge el Hamiltoniano CNDOL/1CS. La geometría del estado base de la molécula  $C_{60}$  aislada fue optimizada con el Hamiltoniano semiempírico PM6<sup>60</sup> implementado en el paquete de cálculo MOPAC2009<sup>98</sup>. Los valores de distancia de enlace C-C obtenidos para los pentágonos ( $R_{C-C} = 1.47$  Å) y para los hexágonos ( $R_{C-C} = 1.39$  Å), se ajustan a la geometría reportada experimentalmente ( $R_{C-C} = 1.46$  Å y  $R_{C-C} = 1.40$  Å)<sup>169</sup>. Los modelos de agregados fueron contruidos partiendo de orientaciones aleatorias entre las moléculas de  $C_{60}$ , al igual que para los agregados de bencenos descritos en la sección anterior. Así, mediante el procedimiento MMH, se exploró el espacio configuracional del dímero  $\{C_{60}\}_2$ , el trímero  $\{C_{60}\}_3$  y el tetrámero  $\{C_{60}\}_4$  hasta obtener las estructuras de mínima energía en cada hipersuperficie<sup>78</sup> (sección 2.2). Las geometrías de estado base para cada modelo de agregado se obtuvieron bajo el mismo nivel de teoría PM6.

En la Figura 17 se muestra esquemáticamente las orientaciones espaciales obtenidas como mínimo de cada agregado optimizado. Como se observa, el trímero  $\{C_{60}\}_3$  y el tetrámero  $\{C_{60}\}_4$  se orientan en forma de triángulo y tetraedro, respectivamente. Para cada modelo, la Figura 17 muestra también la distancia promedio (centro a centro) encontrada entre las moléculas vecinas de  $C_{60}$ . Las geometrías obtenidas son consistentes con el rango de

distancias reportado para este tipo de sistemas ( $\sim 10 \text{ \AA}$ )<sup>170</sup>. Las desviaciones encontradas en el caso del dímero, respecto a los resultados obtenidos para los modelos más grandes, pueden asociarse con la debilidad de este modelo para reproducir las características electrónicas de un conjunto mayor de estructuras. Los modelos de trímero  $\{C_{60}\}_3$  y tetramero  $\{C_{60}\}_4$  implican que las distancias más cortas entre átomos de carbono pertenecientes a diferentes fullerenos son como promedio de  $3.35 \text{ \AA}$ , mientras que para el dímero  $\{C_{60}\}_2$  es de  $4.49 \text{ \AA}$ . A pesar de que la naturaleza de las interacciones entre fullerenos podrían interpretarse como de tipo van der Waals para todos los casos, hemos decidido utilizar estos modelos en los cálculos.



**Figura 17.** Representación esquemática de los modelos de agregados de  $C_{60}$  obtenidos. Las distancias promedio entre moléculas de  $C_{60}$  vecinas (distancia de centro a centro) corresponden a las geometrías optimizadas del estado base en cada caso.

A continuación se presentan los resultados para el  $C_{60}$  como molécula aislada. Inicialmente se estima la mejor función de onda del estado excitado del sistema respecto al número de CES utilizadas en el procedimiento CNDOL, según se describe en la sección 3.2. Los estados excitados singlete obtenidos con una dimensión adecuada de la matriz CIS se analizan y comparan con los datos experimentales y teóricos reportados. En la sección 3.6.2 se describen las respectivas propiedades de los estados excitados para los modelos de agregados estudiados. Se realiza una comparación de todos los resultados en el sentido de facilitar las conclusiones y finalmente se estiman las energías CE (descritas en la sección 3.3) para cada transición electrónica de los sistemas en estudio.



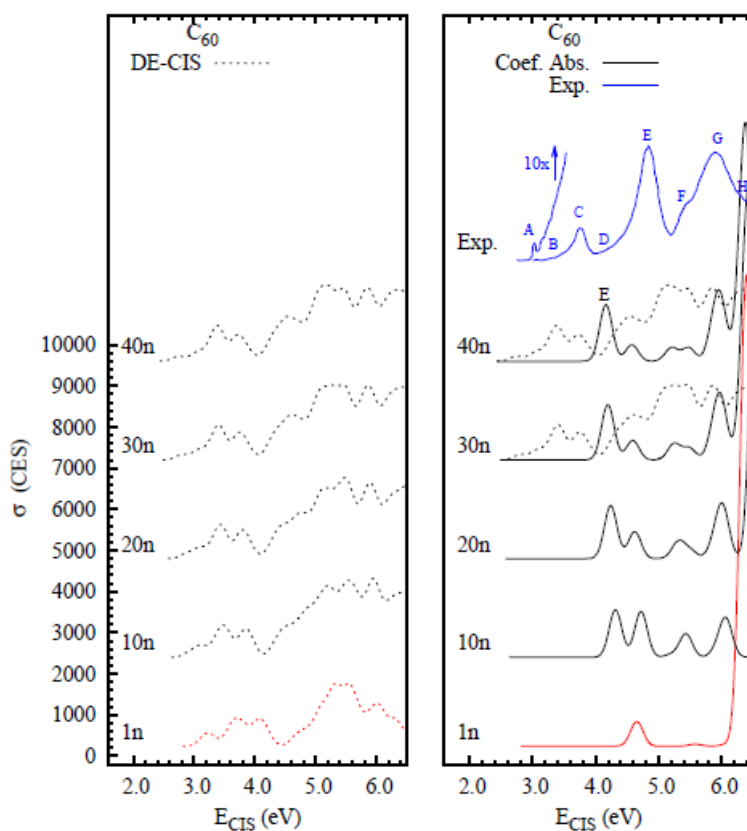
### 3.6.1. Resultados para el C<sub>60</sub>

En la Figura 18 se ilustran los resultados CNDOL de los estados singletes excitados por debajo de 6.5 eV para la molécula de C<sub>60</sub> aislada. A medida que se incrementa el valor de la ordenada del gráfico, se presentan las DE-CIS (líneas de puntos), así como el espectro de absorción (líneas sólidas) simulados por el método respecto a la dimensión de la matriz CIS. Cada espectro simulado se obtuvo mediante la convolución de funciones Gaussianas, utilizando una amplitud media de 0.1 eV que multiplica a la fortaleza del oscilador de cada transición, según se detalla en la sección 3.2. Para establecer la comparación, en la parte superior de la figura se muestra el espectro de absorción experimental<sup>164</sup> (línea azul) obtenido en solución de *n*-hexano a temperatura ambiente para el C<sub>60</sub>. Las letras en tal caso (A-H), indican las bandas y los hombros asignados previamente<sup>159</sup>. El espectro de absorción simulado fue amplificado por un factor de 10 en la región de baja energía del espectro con la intención de mostrar las bandas de absorción débiles.

Los espectros simulados en la Figura 18 muestran la marcada dependencia entre las energías de excitación y la dimensión de la matriz de CIS. Se han destacado en líneas rojas los resultados que se obtendrían al considerar las opciones implícitas de la versión anterior del programa,  $CES = n$ . La forma de ambos espectros, el de DE-CIS y el espectro de absorción, tienden a converger al utilizar CES por encima de  $30n$ , de acuerdo a las predicciones del método. Por consiguiente, los análisis que siguen sobre los estados excitados del C<sub>60</sub> aislado se basarán en los resultados CNDOL para un número de  $CES = 30n$ . Nótese que en el gráfico de la derecha de la misma figura se superponen sobre el mismo eje los resultados DE-CIS y el espectro de absorción simulado para facilitar la descripción.

Para el C<sub>60</sub>, todos los estados excitados a baja energía ( $< 4.2$  eV) descritos por CNDOL, que cubren la región espectral de las bandas A, B y C, aparecen como transiciones prohibidas por simetría ( $f.osc. = 0$ ). Estos resultados difieren a los reportados por otros métodos semiempíricos (CNDO/S e INDO/S) según se describe en el resumen antes mencionado<sup>160</sup>. Es importante destacar que los autores reportan el uso de alrededor de 1000 CES para sus cálculos. De igual forma, nuestros resultados CNDOL para un número similar de CES (espectros reflejados en rojo en la Figura 15,  $CES = 1n$ ), muestran una transición

permitida débil a 3.5 eV. Sin embargo, de acuerdo con nuestras predicciones, no podemos asignar transiciones electrónicas permitidas para describir las bandas experimentales débiles que se observan en esta región. Nuestro resultado es consistente con el reporte *ab initio* previo que utiliza el tratamiento CISD. Estos autores sugieren la posibilidad de que estas bandas correspondan a transiciones electrónicas asistidas vibracionalmente y para su confirmación se requieren otros estudios<sup>156</sup>. Teniendo en cuenta la alta densidad de estados en esta región, según se observa en DE-CIS, una conclusión semejante podría sustentarse en nuestro caso.



**Figura 18.** Variación de las energías de excitación de los estados singletes calculados para el  $C_{60}$  aislado al incrementar la dimensión de la matriz de CIS. El número de CES  $\sigma$ , corresponden a un múltiplo entero de  $n$ , donde  $n$  equivale a 240 OA. Las DE-CIS se representan con líneas de puntos, mientras que las líneas sólidas exhiben los espectros de absorción (densidad óptica) simulados. Las líneas en azul, en la parte superior, corresponden a la densidad óptica experimental<sup>164</sup>. En el mismo, las letras indicadas (A-H) representan la asignación de las bandas y hombros según referencia<sup>159</sup>.

Como se espera según la alta simetría del sistema, el espectro de absorción del  $C_{60}$  aparece como una contribución colectiva de muchos estados electrónicos degenerados ( $T_{1u}$ ). Debido a la complejidad del análisis, hemos decidido utilizar las características dominantes del espectro experimental para la asignación de las bandas ( $E < 6.5$  eV). Así, según se muestra a la derecha de la Figura 18, las dos bandas fuertes E y G, así como sus hombros respectivos D, F y H, que cubren desde 4.2 a 6.5 eV (295-190 nm) del espectro experimental se describen a grandes rasgos mediante las energías predichas por CNDOL. Las primeras transiciones permitidas aparecen como estados triplemente degenerados a 4.2, 4.6, 5.2, 5.5, 5.9 y 6.4 eV. A pesar de que en todos los casos se observa una tendencia de corrimiento al rojo por el método, el único estado electrónico calculado a baja energía es un triplete (triplemente degenerado) a 2.2 eV. La asignación detallada del espectro del  $C_{60}$  será presentada en una tabla a continuación. Sin embargo, hasta el momento concluimos preliminarmente que CNDOL establece para esta molécula una relación aproximada entre el espectro calculado y el experimental obtenido en solución.

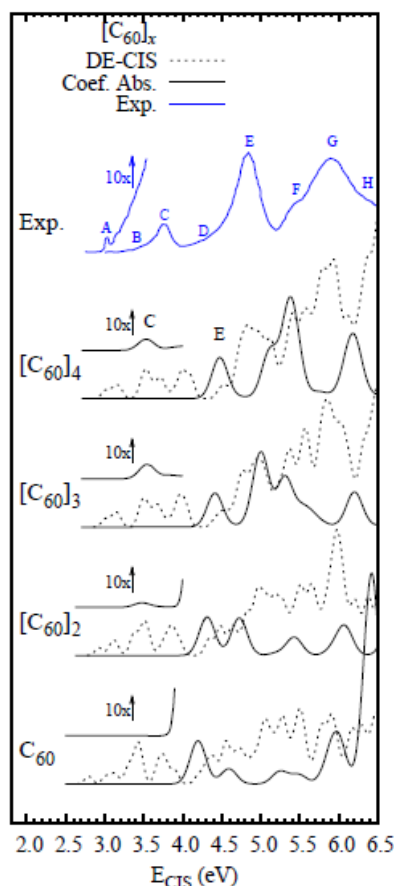
### **3.6.2. Resultados para los agregados $\{C_{60}\}_x$ ( $x = 2, 3$ y $4$ )**

Como se comentó al inicio de esta sección, para realizar la descripción espectral en cada modelo de clusters, se realizó previamente un análisis de la convergencia de las transiciones electrónicas y la forma del espectro DE-CIS para decidir la dimensión eficiente de la matriz de CIS. El modelo de dímero,  $\{C_{60}\}_2$ , requiere construir matrices del orden de  $20n$  ( $n = 480$  OA) para una descripción confiable mediante CNDOL. Para el trímero  $\{C_{60}\}_3$  y el tetrámero  $\{C_{60}\}_4$ , gracias a que las bases atómicas utilizadas son mayores (720 y 960 OA, respectivamente), dimensiones de  $CES = 10n$  proveen una descripción satisfactoria de los estados electrónicos excitados más bajos en energía, que son los de nuestro interés.

Sobre la base de estos criterios, en la Figura 19 se muestran los espectros de absorción y las DE-CIS resultantes de la predicción CNDOL para cada modelo de cluster. Para establecer una comparación más completa, en la figura se incluyen los resultados CNDOL para el  $C_{60}$  aislado y el espectro experimental obtenido en solución de *n*-hexano. Una visión general, de abajo hacia arriba en esta figura, muestra que la forma del espectro de absorción simulado (líneas sólidas) tiende a reproducir la observación experimental. Adicionalmente, el espectro amplificado en la región de baja energía (2.0 – 4.0 eV) muestra una banda de

absorción débil que podría asignarse como el máximo C observado en el espectro experimental en esta región. Nótese que el ancho de las funciones Gaussianas utilizadas para simular los espectros (al igual que en la Figura 18) se mantiene constante en todos los casos para ilustrar mejor las energías de cada transición electrónica. Es posible esperar que al simular la contribución de todos los estados sobre esta región espectral se reproduzcan adecuadamente las bandas anchas del espectro experimental. Del gráfico se observa que los modelos de clústers más grandes se ajustan mejor a la evidencia experimental. Es importante destacar que dado el nivel de aproximación que se utiliza, el cual permite modelar la función de onda electrónica total de un sistema relativamente grande como el que se presenta, nosotros consideramos que es más razonable esperar una predicción consistente del espectro en su conjunto que una reproducción exacta de los máximos de energía de excitación.

El espectro calculado para  $\{C_{60}\}_2$  muestra similitudes con el obtenido para el  $C_{60}$  aislado. Este hecho puede estar relacionado con las características geométricas encontradas para el estado base de este modelo de agregado. De acuerdo con la Figura 17, la distancia entre fullerenos encontrada para el dímero es superior a las encontradas para el trímero y el tetramero, siendo estas últimas básicamente iguales. De esta manera podría relacionarse también la similitud en la forma de los espectros del  $\{C_{60}\}_3$  y  $\{C_{60}\}_4$ . Las diferentes orientaciones espaciales que se presentan en estos últimos modelos podrían explicar también el pequeño corrimiento espectral hacia el azul que se observa en el  $\{C_{60}\}_4$ .



**Figura 19.** Estados excitados singletes obtenidos mediante CNDOL para el  $C_{60}$  y los diferentes modelos de agregados, dímero  $\{C_{60}\}_2$ , trímero  $\{C_{60}\}_3$  y tetrámero  $\{C_{60}\}_4$ . Las DE-CIS se representan con líneas de puntos, mientras que las líneas sólidas exhiben los espectros de absorción (densidad óptica) simulados. La densidad óptica simulada se ha amplificado en un factor de 10 en la región espectral de 2.0 a 4.0 eV. Las líneas en azul, en la parte superior, corresponden a la densidad óptica experimental obtenida en solución de *n*-hexano<sup>164</sup>. En el mismo, las letras indicadas (A-H) representan la asignación de las bandas y hombros según referencia<sup>159</sup>.

Finalmente, podemos establecer una comparación detallada de nuestros resultados mediante la descripción dada por regiones de las bandas reportadas experimentalmente<sup>160</sup>. Como se muestra en la Tabla 11, para ello nos basaremos fundamentalmente en las energías de excitación obtenidas por CNDOL para el modelo  $\{C_{60}\}_4$  y para la molécula de  $C_{60}$  aislada como modelo simple, e incluiremos algunos de los reportes teóricos que hemos comentado. En la región correspondiente a la banda A, desde 1.9 hasta 2.9 eV (640-430 nm), sólo el cálculo TD-DFT que se reporta muestra una transición electrónica permitida, aunque muy

débil, que podría representar la observación experimental. Sin embargo, con CNDOL aparece que existen estados electrónicos a esa energía para cualesquiera de los modelos estudiados aunque los describe con una fortaleza del oscilador igual a cero. La asignación experimental de esta región espectral ha sido ampliamente discutida<sup>160</sup> y los autores se han referido fundamentalmente a describir la estructura vibracional del espectro.

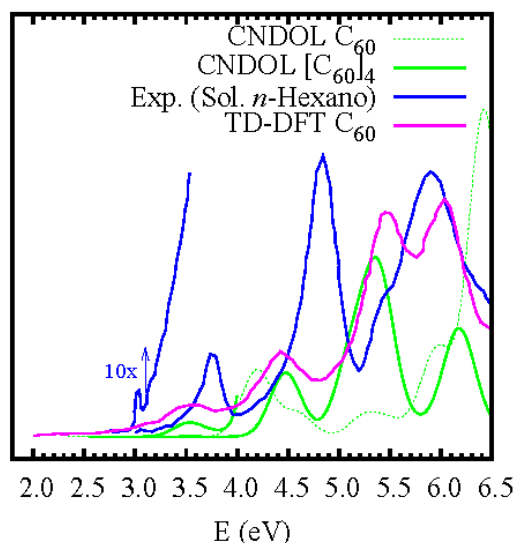
**Tabla 11.** Energías de los estados electrónicos excitados de modelos del C<sub>60</sub> obtenidas por diferentes aproximaciones teóricas y asignadas según el espectro de absorción experimental en solución de n-hexano. Se especifica en cada caso el número de CES utilizadas en los cálculos basados en CIS.

Band a Exp <sup>a</sup> .	E exp. <sup>a</sup> eV	E <sup>b</sup> (eV) - <i>f. osc.</i>					
		CNDO/S <sup>c</sup>	CNDO/S <sup>d</sup>	TD-DFT <sup>e</sup>	CIS <i>ab initio</i> <sup>f</sup>	CNDOL/ICS	
		C <sub>60</sub> CES- 900	C <sub>60</sub> CES-1295	C <sub>60</sub>	C <sub>60</sub> CES-2857	C <sub>60</sub> CES-7200	{ C <sub>60</sub> } <sub>4</sub> CES-9600
A <sub>d</sub>	1.9-2.9		2.3-3.1 <sub>p</sub>	2.8 <sub>w</sub>		2.8 <sub>p</sub>	3.0 <sub>p</sub>
B <sub>d</sub>	2.9-3.5	3.4 <sub>d</sub>	3.4 <sub>m</sub>				
C <sub>f</sub>	3.8	4.1 <sub>m</sub> , 4.4 <sub>f</sub>	4.0 <sub>w</sub> , 4.3 <sub>f</sub>	3.5 <sub>m</sub>		3.0-4.0 <sub>p</sub>	3,5 <sub>m</sub>
D <sub>h</sub>	4.2	4.7 <sub>m</sub>	4.6 <sub>m</sub>				3.8 <sub>d</sub> , 4.1 <sub>d</sub>
E <sub>f</sub>	4.8	5.2 <sub>f</sub>	5.0 <sub>f</sub> , 5.2 <sub>f</sub>	4.5 <sub>f</sub>	4.7 <sub>p</sub> , 4.8 <sub>p</sub>	4.2 <sub>f</sub> , 4.6 <sub>d</sub>	4.5 <sub>f</sub>
F <sub>h</sub>	5.5	5.5 <sub>m</sub>	5.5 <sub>m</sub>	5.1 <sub>d</sub>		5.2 <sub>m</sub> , 5.5 <sub>m</sub>	5.1 <sub>m</sub>
G <sub>f</sub>	5.9	5.8 <sub>f</sub>	5.6 <sub>f</sub>	5.5 <sub>f</sub>	5.8 <sub>f</sub>	5.9 <sub>f</sub>	5.4 <sub>m</sub>
H <sub>h</sub>	6.4	6.3 <sub>p</sub>	6.3 <sub>m</sub>	6.0 <sub>f</sub>	6.3 <sub>f</sub>	6.4 <sub>f</sub>	6.2-6.5 <sub>f</sub>

<sup>a</sup> Las letras indicadas (A-H) representan la asignación de las bandas y hombros según referencia<sup>159</sup>. Los subíndices *h*, *d* y *f*, indican hombro, intensidad débil y fuerte, respectivamente. <sup>b</sup> A cada energía de excitación reportada por los cálculos teóricos se le asigna cualitativamente una letra según los valores relativos de la fortaleza del oscilador (*f. osc.*) reportados, así mediante las letras; *d*, *m*, *f* y *p* se describe una transición débil, media, fuerte y prohibida, respectivamente. <sup>c</sup> Referencias<sup>160,162</sup>. <sup>d</sup> Referencias<sup>160,163</sup>. <sup>e</sup> Cálculos TD-B-P86/TZVP<sup>159</sup>. <sup>f</sup> CIS/ aug-cc-pVTZ(-*f*)<sup>156</sup>.

Según los datos representados en la Tabla 11, las transiciones permitidas descritas por CNDOL para ambos modelos, C<sub>60</sub> y {C<sub>60</sub>}<sub>4</sub>, pueden explicar las bandas experimentales intensas. Si bien todas las energías de excitación presentan un corrimiento hacia el rojo, como también se observa en la Figura 16, para el modelo {C<sub>60</sub>}<sub>4</sub> esta tendencia es menos pronunciada. Todos los reportes basados en TD-DFT, incluso los más recientes<sup>161,165</sup>, han

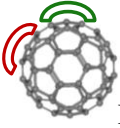
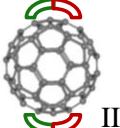
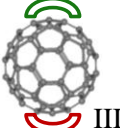
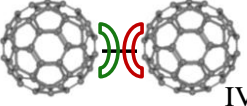
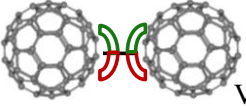
encontrado corrimientos similares en la forma del espectro al calcular el  $C_{60}$  solo. Según la variedad de funcionales escogidos, estos resultados parecen independientes de la contribución de intercambio HF utilizada en los mismos. Se ha planteado, como una de las posibles causas del corrimiento la necesidad de utilizar modelos que representen mejor las condiciones experimentales de medición. En la Figura 20 se muestran comparativamente estos resultados. A juzgar por la descripción CNDOL, es posible esperar que una representación más completa de los agregados brinde resultados más cercanos al experimento. A pesar de los desafíos que aún se presentan para la modelación de grandes sistemas mediante CNDOL, es de destacar que en la actualidad el programa requiere menos de 18 minutos para calcular el modelo  $\{C_{60}\}_4$  utilizando los mismos recursos computacionales que se describen en la sección 3.4.2. En cambio, el reporte más reciente TD-DFT describe un tiempo computacional de 62.5 minutos para el cálculo del  $C_{60}$ .



**Figura 20.** Comparación entre los espectros de absorción teóricos y experimental<sup>164</sup>. Las líneas en verde representan los resultados CNDOL,  $C_{60}$  (línea de puntos),  $\{C_{60}\}_4$  (línea sólida). Las líneas en rosa describen el resultado TD-DFT según la referencia<sup>165</sup>.

La descripción en detalle la naturaleza de los estados excitados evaluados es un trabajo difícil debido a la alta densidad de estados involucrados. El carácter colectivo de las transiciones electrónicas estudiadas se comprobó al explorar la naturaleza de las mismas,

mediante el cuadrado de los coeficientes en la expansión de CIS. Así, cada transición electrónica se representa en términos de diferentes contribuciones de determinantes monoexcitados y cada OM, a su vez, se encuentra delocalizado sobre muchos OA de acuerdo con los coeficientes de la base. Adicionalmente, en los modelos de agregados muchos de los OM's calculados se describen como delocalizados sobre diferentes moléculas de  $C_{60}$ . En la Figura 21 se proponen esquemas que ilustran los criterios anteriores para el  $C_{60}$  aislado y el modelo de dímero  $\{C_{60}\}_2$ , ya que describen las variantes de localización de los OM's en cada sistema, así como la posibilidad de transferencias de cargas entre los mismos. Nótese que los arcos en colores representan al OM espacialmente delocalizado sobre diferentes átomos en la o las moléculas. Los arcos marcados con verde en todos los casos representan los OM's ocupados responsables de donar las cargas durante la excitación hacia los OM's desocupados en rojo.

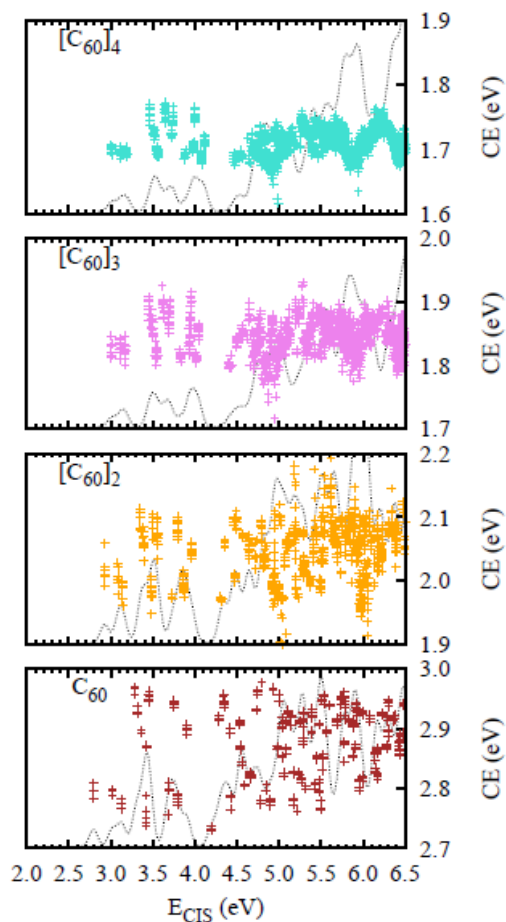
TC Intramolecular	 I	 II	 III
TC Intermolecular	 IV	 V	

**Figura 21.** Representación esquemática de la delocalización espacial en los OM ocupados (verde) y desocupados (rojo) y la posibilidad de transferencia de carga entre los mismos en las transiciones electrónicas de baja energía que se describen para el  $C_{60}$  y el  $\{C_{60}\}_2$ .

Para abordar la complejidad del presente sistema, nos proponemos a continuación evaluar las contribuciones CE a las transiciones electrónicas estudiadas. Es importante destacar que según su definición en la sección 3.3, los términos CE no se describen como una cantidad normalizada. Por consiguiente, nuestras interpretaciones se basarán fundamentalmente en el significado del término para un sistema en particular. No obstante, es posible establecer comparaciones cualitativas de las energías CE entre sistemas para una misma zona de energía del espectro. En la Figura 22 se muestran los valores obtenidos de las energías CE (puntos en colores) correspondientes a cada excitación electrónica de los sistemas en



estudio. En los gráficos correspondientes a cada modelo se incluye la representación DE-CIS para facilitar la identificación de las zonas espectrales.



**Figura 22.** Contribución CE a las energía de las transiciones electrónicas en  $C_{60}$ ,  $\{C_{60}\}_2$ ,  $\{C_{60}\}_3$  y  $\{C_{60}\}_4$  (puntos en colores). Las DE-CIS obtenidas en cada caso se presentan en líneas de puntos.

En general, las contribuciones CE a las energías de transición electrónicas para cada uno de los sistemas moleculares evaluados varían en un estrecho rango de valores ( $\sim 0.3$  eV). Nótese que esta descripción es característica para este sistema y difiere de todas las evaluaciones que hemos discutido previamente para este término. En este caso, estos resultados se comprenden al tener en cuenta la naturaleza similar de las transiciones electrónicas evaluadas, donde se espera únicamente transiciones del tipo  $\pi$ - $\pi^*$ . Sin embargo, como hemos asumido que las integrales de interacción electrónica son

responsables de la estabilización del excitón, las diferencias encontradas entre las mismas deben depender del tipo de transferencia de carga (TC) que tiene lugar en cada caso. Así, cuando una “porción” de carga es transferida entre regiones cercanas espacialmente, ya sea un fenómeno intra o intermolecular, las interacciones electrónicas estabilizarán al excitón y el valor de CE debe ser elevado. Este es el caso, por ejemplo, del esquema de TC intramolecular del tipo I que se presenta en la Figura 21. Consecuentemente, excitaciones electrónicas que presenten un valor elevado de energías CE para la molécula aislada de  $C_{60}$  implican excitones más atados debido al desplazamiento local de la carga.

Sin duda, la amplia variedad de procesos de TC que pueden tener lugar durante la excitación electrónica en los agregados de fullerenos ( $\{C_{60}\}_x$ ) implica una descripción más prudente de sus propiedades de excitón. Todos los tipos de TC presentados en la Figura 21 y otros correspondientes al considerar más moléculas en el conjunto, pueden estar afectando el valor de la energía CE de estas excitaciones colectivas. Tanto es así, que los valores de CE para el modelo  $\{C_{60}\}_4$  varían en un rango de 0.2 eV. Es importante mencionar que las distancias entre átomos de carbonos de fullerenos vecinos en los modelos  $\{C_{60}\}_x$  son menores que el diámetro de una de estas moléculas. Así, un fenómeno de TC intermolecular puede también conducir a ataduras de carga durante la excitación. De esta manera, las propiedades de los excitones dependen tanto de la delocalización de los OM involucrados en la excitación, como del carácter colectivo de la misma.

Finalmente, las energías de contribución CE obtenidas para los estados de más baja energía descritos para el  $C_{60}$  y el  $\{C_{60}\}_4$  (señalados con círculos en la Figura 22), nos permiten adelantar algunas conclusiones sobre su carácter de TC. En la figura, ambos sistemas muestran que los tres estados degenerados de baja energía presentan un desplazamiento menos atado de las cargas que aquellos a mayores energías. En el caso del fullereno aislado este tipo de excitación puede asociarse con altas contribuciones de los fenómenos de TC tipo II y III (Figura 21). Sin embargo, diferentes fenómenos intra y/o intermoleculares pueden ser responsables de estas excitaciones para el modelo  $\{C_{60}\}_4$ , de acuerdo con los esquemas de TC tipo II, III, IV y V.

### **3.7. Excitaciones electrónicas en nanotubos de carbono finitos**

Los nanotubos de carbono de envoltura o pared simple (SWCNTs) se consideran modelos ideales para muchos estudios debido a que pueden ser considerados como sistemas moleculares en una sola dimensión. En la actualidad, la DFT es el método estándar para optimizar geometrías y obtener propiedades electrónicas relacionadas en sistemas extendidos, dado que puede incorporar las condiciones de periodicidad para alcanzar modelos infinitos de estos sistemas con un costo computacional relativamente bajo. El algoritmo DFT es también el más utilizado para interpretar y predecir resultados experimentales, tales como el carácter conductor o aislante de materiales y la propiedades vibracionales, térmicas y mecánicas<sup>171,172</sup>. En cambio, los métodos DFT estándares fallan en la predicción de los gaps de energía de materiales aislantes y semiconductores, subestimándolos en alrededor de un 50 % del valor experimental. Sin embargo, para los CNTs este método predice los gaps entre bandas semejantes a las energías de transiciones electrónicas obtenidas experimentalmente. Esto podría indicar una cancelación de errores en los gaps de energía DFT con las energías de atadura del excitón.

En los últimos años han sido significativos los avances en las mediciones de propiedades ópticas de estos materiales. Incluso se dispone de resultados experimentales de espectros de absorción<sup>173,174</sup> y de fluorescencia<sup>175-178</sup> de SWCNTs aislados o libres de interacción. En relación con ello, los cálculos de alto nivel teórico realizados, que consideran muchas de las interacciones inter-electrónicas presentes, han mostrado que la teoría estándar de transiciones entre bandas no permite explicar las mediciones ópticas<sup>179,180</sup>.

Las excitaciones ópticas en nanoestructuras son estados colectivos multieletrónicos que no siempre pueden ser interpretados como la simple migración de una partícula. Muchas investigaciones se han dirigido a explicar la capacidad de absorción colectiva y de redistribución de la energía durante la excitación por fotones<sup>181</sup>. En la misma dirección, existen muchos trabajos dedicados a calcular teóricamente los excitones en los SWCNTs considerando esencial las relaciones inter-electrónicas de muchas partículas para lograr resultados confiables<sup>1,8,179,180,182</sup>. Como se comentó anteriormente, los estados de excitones pueden ser descritos mediante los métodos de CIS con buena aproximación<sup>1</sup>. Zhao y colaboradores<sup>73</sup> utilizaron esta metodología dentro del esquema simple de la aproximación

para electrones  $\pi$  de Pariser-Parr-Pople (PPP) y obtuvieron una descripción cualitativa de los excitones en polímeros conjugados y SWCNTs.

Por otra parte, para calcular propiedades en nanomateriales es necesario utilizar modelos suficientemente grandes que produzcan la mejor estimación de sus comportamientos macroscópicos. Muchas de las investigaciones de sistemas en nano escalas<sup>1</sup> enfatizan sobre la importancia de combinar información experimental avanzada<sup>175,183</sup> con los modelos teóricos que puedan distinguir diferentes configuraciones atómicas<sup>184</sup>. Sin embargo, el tamaño típico de una nanoestructura normalmente excede la capacidad de la mayoría de los algoritmos computacionales. Así, el desarrollo está enfocado directamente en la búsqueda de modelos confiables mediante el uso de aproximaciones empíricas parametrizadas<sup>185</sup> u otras que incluyan la periodicidad<sup>186</sup>.

El avance esencial de utilizar una aproximación de OM consiste en alcanzar una función de onda completa del sistema, aun siendo aproximada. Esta permite adquirir más información sobre el comportamiento de las distribuciones de carga y sus redistribuciones durante la excitación de un sistema nanométrico con respecto a utilizar aproximaciones periódicas. Nuestra intención ahora es explorar la capacidad del método CNDOL para describir las propiedades ópticas y electrónicas de los nanotubos de carbono. Nuestro procedimiento permite predicciones de nanotubos grandes, los cuales pueden modelarse teniendo en cuenta irregularidades e incluso impurezas absorbidas.

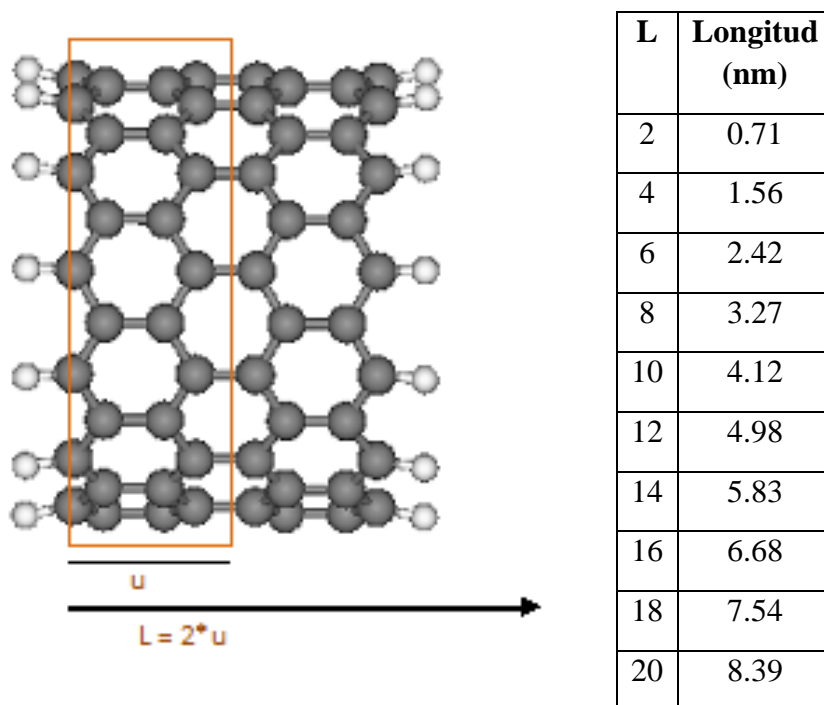
Como sistemas modelo hemos seleccionado tres SWCNTs tipo zig-zag, con quiralidad  $(n,m)$ , donde  $n = 5, 9$  y  $13$  y  $m = 0$  (según se representan en la Fig 2, sección 1.3). Estos nanotubos  $(5,0)$ ,  $(9,0)$  y  $(13,0)$  presentan un diámetro de 0.4, 0.71 y 1.02 nm, respectivamente. De acuerdo con la literatura en este campo<sup>187</sup>, las propiedades electrónicas de los SWCNTs pueden ser predichas de manera aproximada mediante la teoría usada para los grafenos (*Energy-Band-Folding Theory*, según sus siglas en inglés). De esta manera, los nanotubos tipo zig-zag son buenos conductores (como los metales) cuando  $n$  es un múltiplo de 3, o son semiconductores con un *gap* de bandas moderado para otros valores de  $n$ <sup>188</sup>. Sin embargo, estudios recientes muestran que solo las características de conducción del SWCNT  $(13,0)$  se predicen mediante esta regla. El SWCNT  $(9,0)$  exhibe un *gap* de bandas pequeño correspondiente a un material semiconductor. Esto ha sido verificado mediante

experimentos<sup>189</sup> y cálculos con un alto nivel de teoría<sup>190</sup>. Más aún, la estructura tipo zig-zag del (5,0) no presenta transiciones electrónicas permitidas a energías inferiores a 1.3 eV<sup>174,179</sup>. La primera transición electrónica permitida para el (13,0) ha sido predicha a 0.9 eV mediante un análisis de regresión lineal de datos espectro-fluorimétricos<sup>177</sup>. Para el SWCNT (9,0) los datos de absorción se describen de manera más imprecisa. El diámetro de este nanotubo (0.71 nm) se encuentra en el rango de diámetros de nanotubos obtenidos experimentalmente de forma masiva (*bulk*) mediante el método de vaporización por láser. Los espectros de absorción óptica de estos tipos de nanotubos fueron estimados a partir del carácter conductor de los mismos, estableciendo la relación entre tubos “metálicos” y semiconductores que brindan un gran pico de absorción<sup>191</sup>. Tales razones implican que es necesario seguir modelando las propiedades electrónicas de estos sistemas, así como de otros sistemas nanométricos complejos. Es esencial obtener más información para dilucidar la relación existente entre las propiedades de transporte electrónico y la capacidad de fotoexcitación de estos sistemas. Esto adquiere aún más importancia si se tiene en cuenta el amplio campo de propiedades ópticas de los nanotubos con defectos, estructuras torcidas, y también con agentes dopantes incluidos.

Las geometrías de los nanotubos en estudio se optimizaron mediante cálculos periódicos basados en DFT, utilizando el esquema de pseudo-potenciales de ondas planas según se describe en la sección 2.3. Luego, para cada celda unidad optimizada se calculó la estructura de bandas y la densidad de estados (DE) correspondiente a cada nanotubo. Bajo el mismo nivel de teoría DFT usado para la relajación de las geometrías, los resultados se encuentran en buena concordancia con los reportes hasta el momento<sup>6,179,190</sup>. El SWCNT (13,0) se predice como semiconductor con un *gap* de bandas moderado de 0.62 eV. El *gap* de energía obtenido para el SWCNT (9,0) mediante este método es de 0.11 eV. Mientras que el SWCNT (5,0) también se describe con un *gap* nulo o “metálico” en correspondencia con los reportes previos<sup>174,179</sup>.

Los cálculos CNDOL se realizaron con el Hamiltoniano CNDOL/2SS descrito en la sección 3.1. Se calcularon alrededor de 10 SWCNTs finitos, con hidrógenos terminales, por cada quiralidad. Cada modelo fue construido replicando la celda unitaria en números pares entre 2 y 20, alcanzando un rango de longitudes de nanotubos entre 0.71 y 8.39 nm, como

se representa en la Figura 23. El mayor modelo calculado fue el SWCNT (13,0) con 1066 átomos (1040 átomos de carbono más los hidrógenos terminales) haciendo uso de un tiempo de cálculo razonable para la magnitud del sistema. Los SWCNTs construidos fueron etiquetados siguiendo la notación propuesta<sup>192</sup>  $(n,m,L)$ , donde  $n$  y  $m$  representan los números que definen la quiralidad del sistema y  $L$  es el número de unidades de cada segmento según se muestra en la Figura 23.



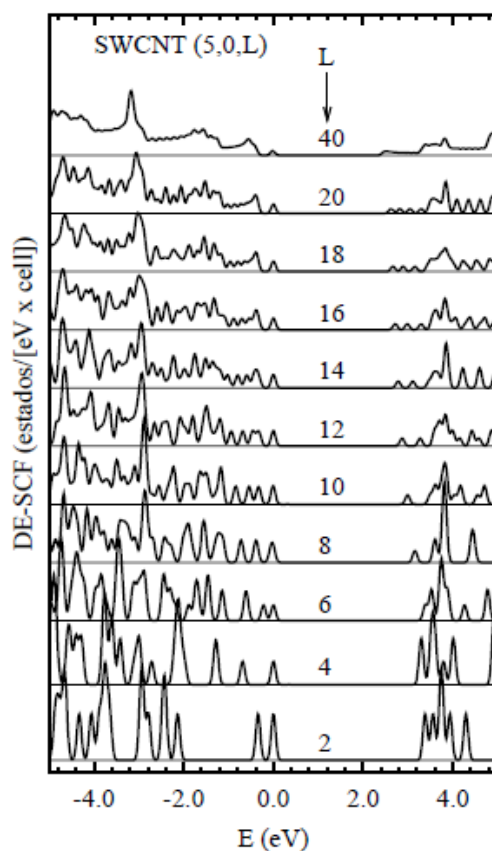
**Figura 23.** Representación esquemática del SWCNT finito (9,0,2). En el cuadro se muestra la tabla con las longitudes correspondientes (nm), para cada valor de  $L$ .

Los resultados serán expuestos en el siguiente orden. En la sección 3.7.1. se muestran las predicciones obtenidas para el SWCNT (5,0). En este caso la discusión ha sido enriquecida con los resultados experimentales del espectro de absorción óptico. Análogamente, la discusión se extiende en la sección 3.7.2, a los nanotubos (9,0) y (13,0) en conjunto para propiciar la comparación entre ellos.

### 3.7.1. SWCNT (5,0)

Muchos de los cálculos mecánico cuánticos actuales en este campo de materiales periódicos o cuasi-periódicos consideran esencial el esquema simple de OM para estudiar las características del estado base en ausencia de perturbaciones externas<sup>192</sup>. Este tipo de representación nos ayuda a explorar cuán largos deben ser los modelos de nanotubos finitos para obtener resultados válidos correspondientes a nanotubos de longitudes estándares. Sin embargo, es de destacar que la descripción confiable de los orbitales virtuales o desocupados es dudosa. En el esquema CNDOL, así como en cualquier otro procedimiento basado en funciones de onda monoelectrónicas que comprende desde la teoría de Hückel hasta los procesos iterativos basados en HF<sup>46</sup>, los orbitales desocupados no se optimizan adecuadamente en el procedimiento variacional debido a la representación nula de sus elementos de matriz densidad. Conociendo estas limitaciones, en la Figura 24 se muestran la densidad de estados de una partícula simple por unidad de celda, o sea, la densidad de estados en relación a la energía de los OMs obtenidos en el proceso auto-consistente (DE-SCF) para los modelos de SWCNTs (5,0,L). El cero en la escala de energía está ubicado en el HOMO que puede considerarse como el nivel de Fermi del sistema. Para este nanotubo fue posible extender nuestros cálculos a modelos con  $L = 40$ , representando así uno de 16.9 nm de longitud. Al igual que se aborda previamente (sección 3.2), las curvas de DE-SCF fueron obtenidas mediante la convolución de funciones de distribución Gaussianas con un ancho de 0.05 eV en este caso. Los nanotubos pequeños muestran niveles aislados en las función DE-SCF, típico de un espectro molecular. La Figura 24 también muestra que las energías del LUMO tienden a disminuir cuando aumenta la longitud del nanotubo. Al aumentar ésta también aparecen nuevos picos que finalmente se combinan en un espectro cuasi-continuo. Sin embargo, algunos máximos, como el que se encuentra a 0 eV (HOMO) y los correspondientes a otros OM ocupados cercanos en energía, permanecen aislados y tienden a desaparecer cuando aumenta  $L$ . Estos son debido a los “estados de borde”, los cuales permanecen constantes en número y se extinguen cuando la DE-SCF se divide por el número de celdas unitarias. La figura muestra que el SWCNT (5,0,20) presenta una DE-SCF que reproduce de manera aproximada la convergencia de las de largos nanotubos. Gao y colaboradores<sup>186</sup> al estudiar nanotubos finitos de hasta 100 nm de longitud, encontraron

que su estructura electrónica tiende a converger y los “estados de borde” desaparecen para longitudes de 20 nm.

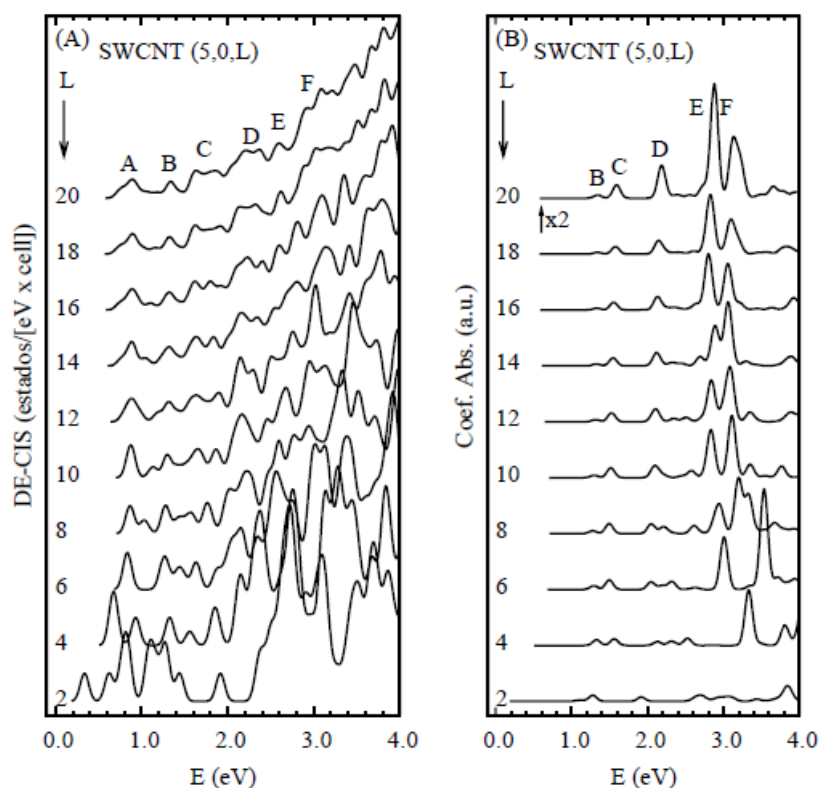


**Figura 24.** Densidad de estados SCF (DE-SCF) del SWCNT (5,0,L).

Siguiendo un esquema de representaciones semejantes a lo expuesto hasta el momento, en la Figura 25 se muestran los estados excitados calculados para la serie de SWCNT (5,0,L). A la izquierda de la figura se representa la densidad de estos estados (DE-CIS), mientras que a la derecha de la misma se muestran los espectros de absorción simulados en cada caso utilizando un ancho de 0.05 eV para las gaussianas, de acuerdo con el procedimiento explicado en la sección 3.2. El ensanchamiento de estas Gaussianas representa nuestra mejor estimación a las energías desconocidas de los nanotubos más largos con respecto a las energías de los modelos pequeños. Los espectros muestran valores irregulares de las



energías de excitación en nanotubos con longitudes menores de 3 nm, o sea, SWCNT (5,0,8). Este hecho podría explicarse teniendo en cuenta el comportamiento molecular típico que deben presentar los modelos más pequeños en comparación con los sistemas extendidos. Adicionalmente, en estos modelos pequeños pueden estar influyendo significativamente el efecto de los bordes artificiales rompiendo la conjugación del enlace C=C sobre la estructura electrónica del sistema. Así, estos modelos no serán considerados en nuestros análisis posteriores.



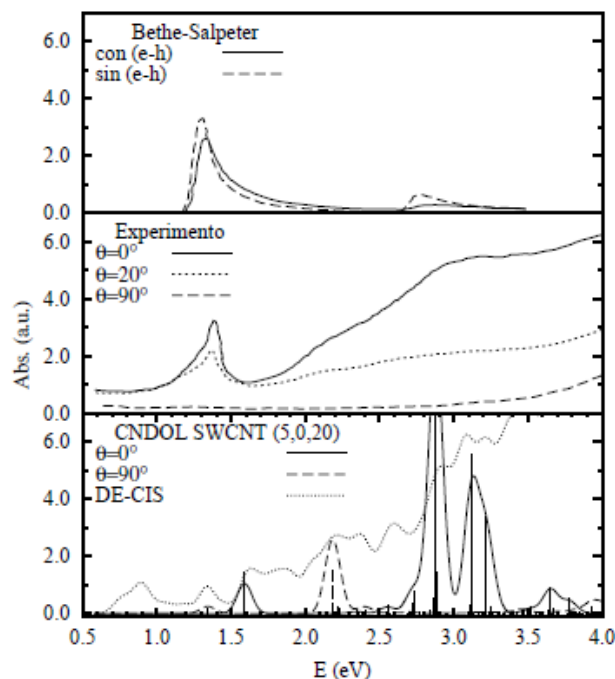
**Figura 25.** Estados excitados de más baja energía descritos para el SWCNT (5,0,L). A la izquierda (A) se representa la DE-CIS y a la derecha (B) el espectro de absorción simulado entre 0 y 4.0 eV. El espectro de absorción para  $L = 20$  se ha amplificado por un factor de dos.

Al incrementar la longitud de los modelos de estos nanotubos no se observan cambios significativos en las energías de los estados excitados por debajo de 3.0 eV. Este comportamiento puede considerarse como una característica distintiva de este SWCNT. Sus propiedades ópticas aparecen como independientes de la longitud del modelo cuando estos

son suficientemente largos. Con la intención de describir las características de estos estados excitados ( $E > 3$  eV), cada máximo ha sido indicado mediante letras en la parte superior del espectro DE-CIS del nanotubos más largo (Figura 25 A). El estado excitado de más baja energía (A) del SWCNT (5,0) es ópticamente prohibido como se muestra en el espectro de absorción de la Figura 25 B. En cambio, los estados excitados de energías superiores, que incluyen los máximos desde B hasta F, aparecen como excitaciones permitidas de acuerdo con sus fortalezas del oscilador. En particular, el gran número de transiciones electrónicas permitidas con alta intensidad, entre 2.6 y 3.0 eV, se elevan con la apariencia de un máximo único (E y F) en el espectro calculado (Figura 25 B).

En la Figura 26 se muestra el espectro de absorción experimental obtenido para un sistema de nanotubos dentro de los poros de una zeolita<sup>174</sup>. De acuerdo con el diámetro de los poros, esta zeolita solo puede albergar SWCNTs con quiralidad (5,0), (3,3) y (4,2). La absorción fue medida utilizando luz polarizada en diferentes ángulos  $\theta$  con respecto al eje del nanotubo. Para polarizaciones perpendiculares a este eje, aparece en el espectro un pico único en 1.37 eV con un hombro en 1.19 eV. En energías superiores a los 1.6 eV el espectro muestra un incremento continuo de la densidad de estados, en donde se pueden apreciar fielmente dos bandas anchas con centros en 2.1 y 3.1 eV. Encima del espectro de absorción experimental, en la misma figura se representa el espectro descrito mediante la aproximación Bethe-Salpeter obtenida por Spataru y colaboradores<sup>179</sup>. Este espectro corresponde al de una polarización paralela al eje del nanotubo y muestra un pico a una energía similar al encontrado al experimento y otro pequeño sobre los 2.7 eV. Estos autores refieren sus resultados cuando en el cálculo incluyen interacciones electrón-hueco ( $e-h$ ) o cuando lo realizan en ausencia de las mismas. Las interacciones  $e-h$  son equivalentes a las interacciones inter-electrónicas pero en el contexto de una cuasi-partícula (descritos en la sección 1.3). En la parte inferior de la figura se muestra el resultado CNDOL para establecer la comparación. El espectro de absorción simulado con polarización paralela al eje para el SWCNT (5,0,20) presenta dos picos en 1.34 y 1.6 eV (B y C en la Figura 25) los cuales pueden asignarse al pico de 1.37 eV y el hombro de 1.19 eV. Además aparecen dos picos intensos de 2.88 eV (F en la Figura 25) y 3.16 eV, que reproducen tres transiciones intensas y un número mayor de transiciones débiles en esta zona del espectro. Nótese que

los picos por encima de los 3.0 eV no han sido asignados con letras en la Figura 25 para ganar en claridad en la descripción del espectro.



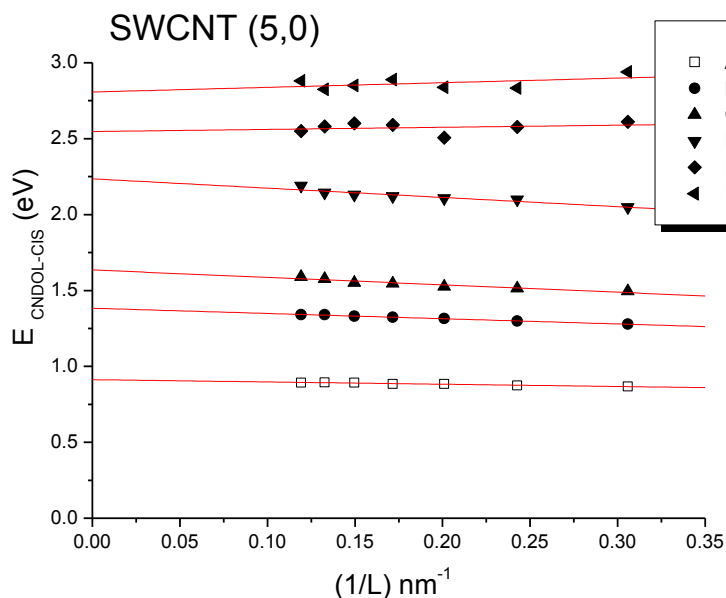
**Figura 26.** El espectro experimental de absorción óptica de SWCNTs con diámetros cercanos a 0.4 nm localizados en los poros de una zeolita se presenta en la figura del medio. Arriba, el espectro modelado mediante la aproximación Bethe-Salpeter<sup>179</sup> con el campo eléctrico de la luz polarizado sobre eje del nanotubo. Debajo, el espectro de absorción calculado por CNDOL del SWCNT (5,0,20).

La figura muestra claramente que las curvas de los espectros calculados no se corresponden exactamente con el espectro de absorción experimental. En ambos casos muchos de los efectos experimentales no se están teniendo en cuenta en la modelación. Al medir el espectro en los poros de la zeolita pueden estarse activando transiciones teóricamente prohibidas debido a varias causas como pueden ser las vibraciones del sistema, al efecto del campo cristalino producido o incluso a la presencia de defectos en el nanotubo. Por esta razón hemos mostrado adicionalmente las curvas DE-CIS para todos los estados electrónicos encontrados, la cual presenta una forma semejante al espectro de absorción óptico registrado y muestra la existencia de estados prohibidos por simetría en nuestra

aproximación teórica, pero eventualmente activos en las condiciones experimentales descritas. Otra posible causa de las diferencias encontradas es la posibilidad de excitaciones múltiples, que no se tienen en cuenta mediante el método Bethe-Salpeter y el método de CIS en el esquema CNDOL.

En la figura también se muestra el espectro simulado mediante CNDOL para una polarización perpendicular al eje del nanotubo. Este solo muestra un pico a 2.18 eV (D en la Figura 25). De acuerdo con lo reportado, no se conoce si el espectro obtenido mediante la aproximación Bethe-Salpeter predice absorciones con polarización perpendicular<sup>179</sup>. El hecho de que el espectro experimental no muestre absorción para polarizaciones perpendiculares al eje, puede ser un indicio de posibles efectos de depolarización producidos por las propiedades dieléctricas de las paredes de los poros de la zeolita que rodean al nanotubo.

Muchos autores enfatizan sobre la importancia de evaluar el efecto del tamaño de los nanotubos de carbono finitos sobre el gap de energía, debido a que estos materiales se obtienen experimentalmente con una longitud promedio de algunos cientos de nanómetros<sup>186</sup>. Para extrapolar nuestros resultados a nanotubos infinitos, en la Figura 27 se muestran las curvas de regresión lineal de las energías de los estados excitados CNDOL (máximos A-F en la Figura 25) como función del inverso de la longitud del nanotubo ( $1/L$ ). De acuerdo con los resultados anteriores, hemos realizado una asignación cualitativa de las fortalezas del oscilador para solo diferenciar entre transiciones fuertes ( $f$ ), medias ( $m$ ), débiles ( $d$ ) y prohibidas ( $p$ ). De acuerdo con lo observado (Figura 25) es de esperar que las pendientes obtenidas en la regresión lineal sean cercanas a cero, mostrando así la cuasi independencia de las energías de CIS con la longitud del modelo. Todas las regresiones presentan una correlación lineal alta. El límite de estas funciones para nanotubos suficientemente largos ( $L$ ) corresponde en cada caso con el valor del intercepto. Una inspección a estos valores extrapolados nos permite considerar que un SWCNT (5,0) muy largo puede mostrar sus primeras energías de excitación a 1.38, 1.64, 2.24, 2.55 y 2.81 eV.



**Figura 27.** Energías de excitación de los estados singletes del SWCNT (5,0,L) como función del inverso de la longitud del sistema. Las letras *p*, *f*, *m*, y *d* indican las transiciones electrónicas prohibidas, fuertes, medias y débiles, respectivamente.

Una explicación de estos resultados CNDOL puede ser deducida mediante la exploración de la naturaleza de cada transición electrónica a partir de las amplitudes de la probabilidad de la función de onda (cuadrado de los coeficientes de la base de orbitales en la función de onda expandida). Es importante mencionar que debido al tamaño de estos sistemas, así como la cantidad de estados involucrados en cada excitación electrónica, cualquier análisis de las funciones de onda tendrá que ser cualitativo debido al engorroso trabajo que esto implica. Así, como lo hemos abordado previamente, nos es conveniente también utilizar las contribuciones a la energía de Coulomb e intercambio (CE) para las transiciones electrónicas, propuestas en la sección 3.3. De acuerdo con los resultados expuestos, esta aproximación nos mide cualitativamente las variaciones en el carácter de atadura de las cargas durante la excitación electrónica que tienen lugar en un nanotubo en cuestión. Debido a la naturaleza similar de las transiciones electrónicas que se describen para estos sistemas ( $\pi$ - $\pi^*$ ), así como el mencionado carácter colectivo de las mismas es de esperar que los términos CE brinden valores semejantes, como el comportamiento descrito en la

sección 3.6. Sin embargo, a partir de las pequeñas diferencias podríamos inferir la correspondiente distribución de los excitones en el sistema.

En la Tabla 12 se muestran las energías de los estados excitados (indicados por letras), sus valores correspondientes de CE y la fortaleza del oscilador para el modelo de SWCNT (5,0,20). Es importante señalar que para ganar en claridad solo se presentan las energías de los máximos representados gráficamente en la Figura 25. Las topologías de los estados que se omiten son equivalentes a las presentadas en la tabla. Las representaciones esquemáticas de los OM's que muestran las mayores contribuciones para cada transición descrita por la CIS se visualizan en la última fila de la tabla. Las letras "occ" en verde denotan en todos los casos las zonas del nanotubo donde se encuentran localizados los OM's ocupados responsables de donar la carga durante la transición electrónica. La zona de los OM's desocupados, que deben aceptar la carga, se indican con las letras "unocc" en rojo. Además se señalan los casos donde los OM's involucrados correspondan al HOMO o el LUMO del sistema.

Resulta interesante que el primer estado excitado "oscuro" para el SWCNT (5,0,20), incluido en la banda A, se describe como una transición electrónica entre OM's delocalizados sobre el nanotubo. Estos incluyen el LUMO y OM's desocupados en energías cercanas, y también incluyen al HOMO y HOMO<sub>-1</sub>, pero estos últimos se localizan en los bordes del nanotubo (sin participación de los átomos de hidrógeno). Este resultado es consistente con observaciones previas<sup>193</sup> en modelos de cintas de grafeno finitas, donde se utilizan también átomos de H para saturar los bordes. De hecho, estos efectos de borde solo aparecen relacionados con topologías  $\pi$  de estructuras tipo zig-zag, ya sea en cintas de grafeno o en SWCNT semiconductores<sup>172</sup>. Los investigadores llaman la atención sobre esta interesante característica en los materiales nanoescalados ya que es posible esperar que estos "estados de borde" localizados puedan jugar un importante papel en la interacción, ya sea entre diferentes nanotubos o con otros sistemas moleculares.

La primera transición permitida que incluye el máximo B se describe fundamentalmente como transferencia de carga (TC) entre OM's localizados en los extremos del nanotubo, aunque estos se encuentran esparcidos en ambos extremos del sistema. Más aún, teniendo en cuenta los valores de CE podemos arribar a una descripción semejante. Es de destacar

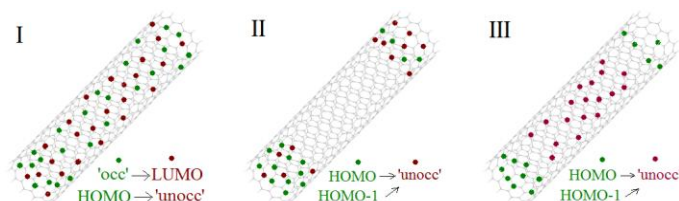
que a pesar de la semejanza en estos términos (CE) descritos, los menores valores de esta contribución se especifican para las transiciones electrónicas que implican una mayor redistribución de las cargas durante la excitación. En general, como se observa en las figuras insertadas en la tabla, el modelo de transición I predomina en todos los estados que se describen. Así, para los SWCNT (5,0) podría esperarse transiciones electrónicas de TC a través de la sección del nanotubo, que a la vez se muestran independientes de la longitud del material.

**Tabla 12.** Representación cualitativa de los OM's que describen cada excitación electrónica en el modelo de SWCNT (5,0,20).

Máx. (DE-CIS)	E (eV)	CE (eV)	Fort. Osc.	Modelo de CIS
A	0.89	1.00	<i>p</i>	I, II
B	1.34	0.85	<i>m</i>	I, II
C	1.59	0.60	<i>m</i>	I, III
D	2.19	0.87	<i>m</i>	I
E	2.55	0.60	<i>d</i>	I
F	2.88	0.90	<i>f</i>	I

Las letras *p*, *f*, *m*, y *d* indican las transiciones electrónicas prohibidas, fuertes, medias y débiles, respectivamente. Cada tipo de transición de CIS se representan esquemáticamente mediante I, II y III.

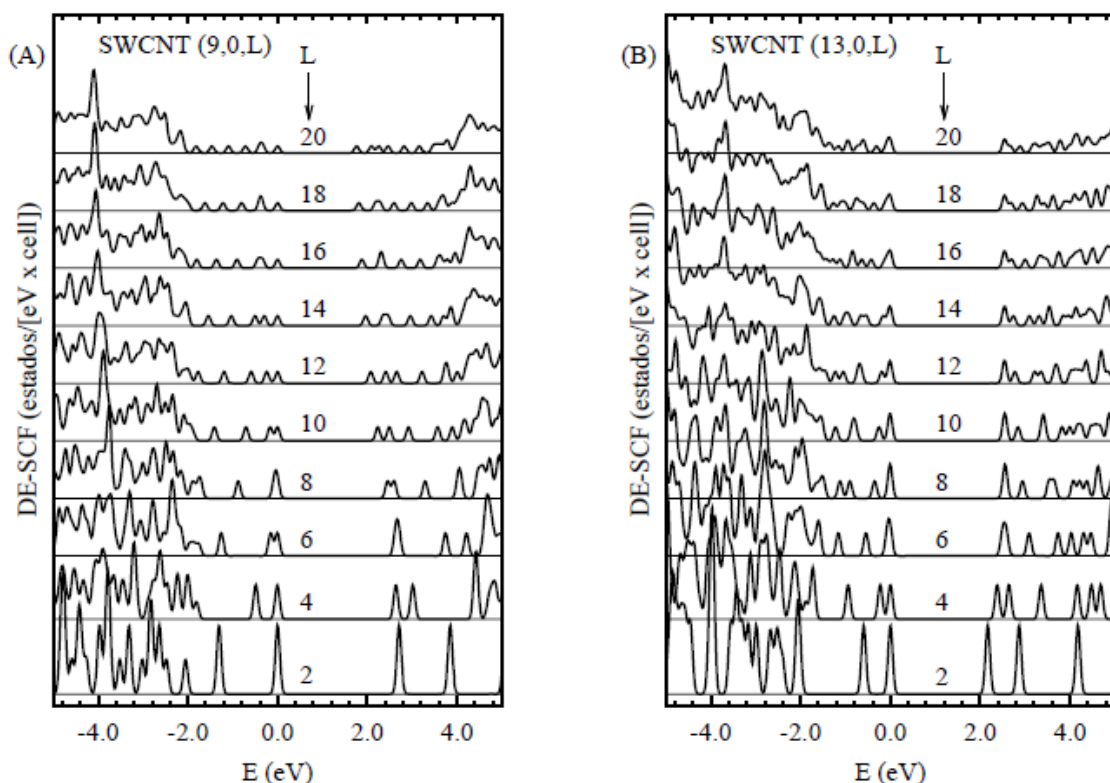
Representación de los modelos de CIS



### 3.7.2. SWCNT (9,0) y (13,0)

En la Figura 28 se muestran las representaciones de los DE-SCF para los nanotubos (9,0) y (13,0). La figura ilustra como los SWCNTs (9,0,20) y (13,0,20) generalmente convergen a un único patrón para cada uno de ellos cuando se aumenta la longitud de los modelos. Sin embargo, en ambos casos los picos correspondientes a los estados ocupados, cercanos a 0 eV, tienden a mantenerse aislados. Más aún, en los modelos del SWCNT (9,0) la figura

muestra una reducción del *gap* de energía entre los OM's HOMO y LUMO ( $\Delta E_{HL}$ ) al aumentar la longitud del nanotubo, mientras que esta diferencia se mantiene estable en el caso del SWCNT (13,0). Es importante señalar que, al igual que en la representación de las DE-SCF para el SWCNT (5,0), el origen de la reducción del  $\Delta E_{HL}$  en el SWCNT (9,0) proviene de una disminución de las energías del LUMO.



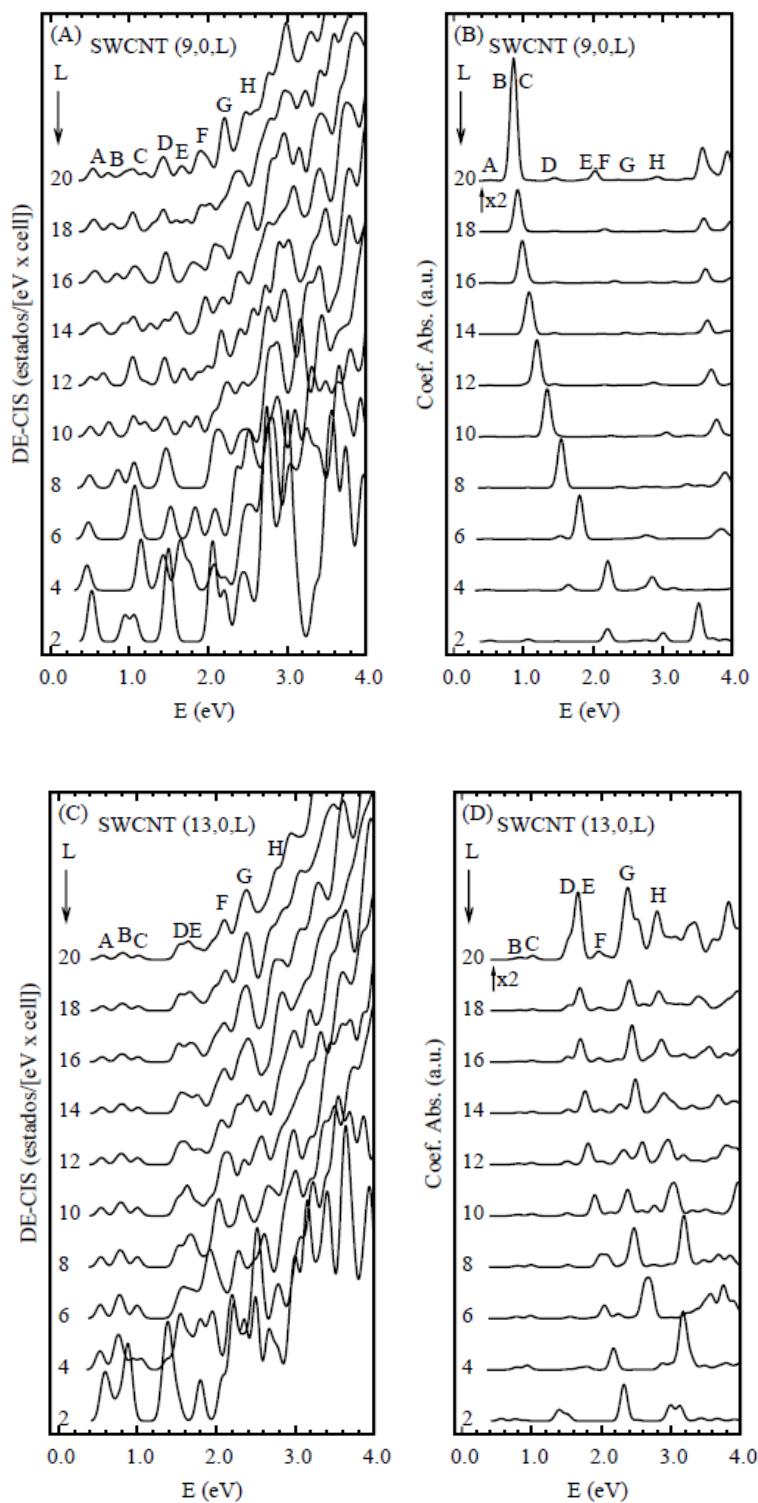
**Figura 28.** Densidad de estados SCF del SWCNT (9,0,L) a la izquierda y del SWCNT (13,0,L) a la derecha. Figuras A y B, respectivamente.

En la Figura 29 se muestran los espectros equivalentes de DE, ahora obtenidos después del procedimiento de CIS (DE-CIS) y los espectros de absorción óptica correspondientes simulados para ambos nanotubos (considerando luz no polarizada). Nuevamente los espectros revelan irregularidades en las energías de excitación en nanotubos pequeños, menores de 3 nm de longitud. Sin embargo, los patrones resultantes de los modelos más largos respectivos a cada nanotubo, junto con los resultados previos mostrados para el



modelo de SWCNT (5,0), pueden ayudarnos a explicar las propiedades ópticas correspondientes. En el caso del SWCNT (13,0,*L*), al igual que lo descrito para el (5,0,*L*), no se muestran cambios significativos en los estados excitados de baja energía ( $E < 1.5$  eV) cuando se incrementa el valor de *L*. Sin embargo, el máximo en el espectro de absorción predicho, desde la bandas E hasta la H en la Figura 29, presenta un pequeño corrimiento hacia el rojo para los nanotubos de mayor longitud. Este efecto se evidencia también en las bandas de absorción ilustradas con las letras E, F y G, en el caso del SWCNT (9,0,*L*). Más aún, el máximo de absorción B en este nanotubo muestra un corrimiento significativo hacia el rojo como consecuencia del aumento de la longitud del modelo. Este tipo de nanotubos exhibe propiedades ópticas con una dependencia significativa al tamaño del modelo.

Como explicamos anteriormente, los únicos datos experimentales disponibles para comparar nuestros resultados para el SWCNT (9,0) son aquellos obtenidos para los que comprendan el rango de diámetro entre 0.7 y 1.0 nm<sup>191</sup>. Los autores estiman que estos nanotubos presentan un pico de absorción grande a 1.0 eV con un hombro que provoca una banda muy ancha<sup>191</sup>. Además, en el espectro se observa un pico fino con baja intensidad alrededor de los 0.55 eV y otros dos, también de baja intensidad, solapados entre 1.5 y 2.0, pero los autores consideran que los picos de absorción a mayores energías no se definen claramente. Nuestros resultados para los modelos SWCNT (9,0,*L*) se encuentran en acuerdo con todas estas observaciones experimentales (ver Figura 29 (A) y (B)). Es importante señalar que para este tipo de nanotubos todos los estados excitados que se describen aparecen con dipolos permitidos.



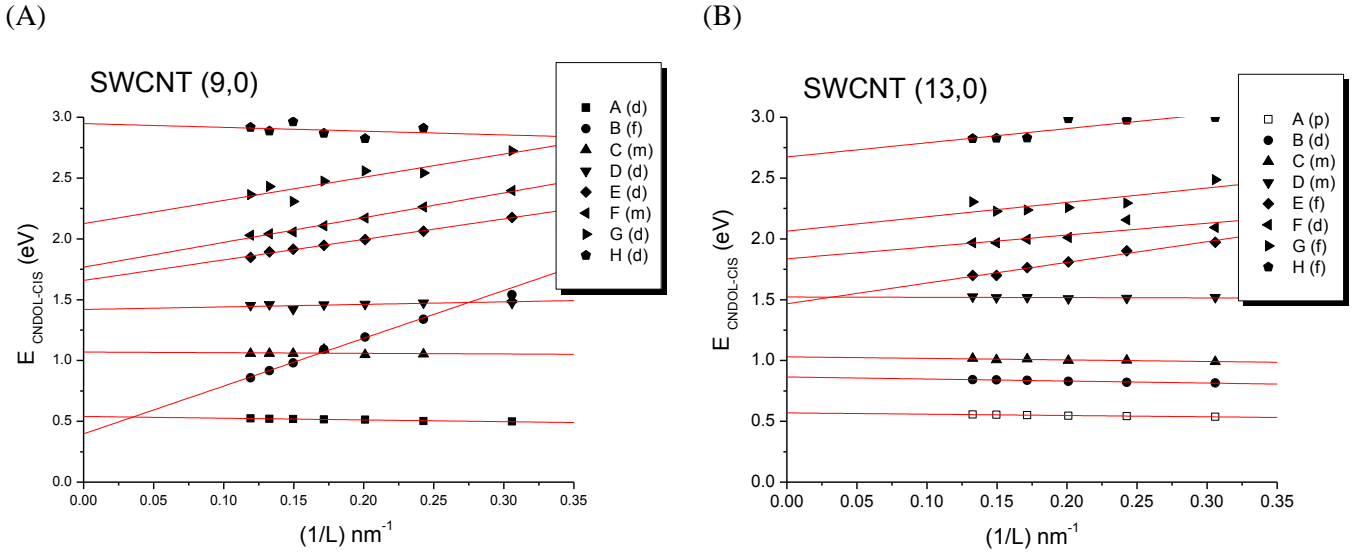
**Figura 29.** Estados excitados de más baja energía descritos para el SWCNT (9,0,L) en (A) y (B) y para el SWCNT (13,0,L) en (C) y (D). A la izquierda en cada caso (A) y (C) se representa la DE-CIS y a la derecha, (B) y (D) el espectro de absorción simulado entre 0 y 4.0 eV. Los espectros de absorción para  $L = 20$  se han amplificado por un factor de dos.

Por otro lado, el estado excitado (A) del SWCNT (13,0,*L*) se describe ópticamente prohibido de acuerdo con las figuras 29 (C) y (D). El resto de los estados analizados a energías superiores aparecen como transiciones permitidas según se denota en la figura de acuerdo con las fortalezas del oscilador calculadas. Este comportamiento también ha sido encontrado para nuestros resultados en el SWCNT (5,0) y otros SWCNTs tipo zig-zag<sup>182</sup> descritos mediante el método PPP basándose igualmente en el esquema CIS. Los autores de este último trabajo destacan las características coincidentes en los espectros de estos sistemas con aquellos obtenidos para polímeros conjugados. Ellos también discuten la posibilidad de que estos sistemas puedan desactivarse desde los estados ópticamente activos hacia el estado excitado “oscuro” de menor energía, en lugar de desactivarse directamente al estado base por emisión de un fotón<sup>182</sup>.

Mediante las medidas de los espectros de fluorescencia, obtenidos mediante suspensiones micelares acuosas<sup>175,176</sup>, para una amplia variedad de nanotubos semiconductores ha sido posible relacionar las propiedades ópticas y estructurales de este tipo de materiales<sup>177</sup>. De esta manera se predice empíricamente, la primera y segunda transición óptica (interpretadas como transiciones de van Hove) del SWCNT (13,0) a energías 0.9 y 1.8 eV<sup>177</sup>. De acuerdo con los resultados mostrados en la Figura 29 (D), las características espectrales para los modelos largos evaluados mediante CNDOL también predicen la existencia de estas excitaciones. Nótese que las transiciones débiles B y C se solapan alrededor de 0.8 y 1.0 eV. El máximo observado debe corresponder con las bandas intensas D, E e incluso el pico pequeño señalado como F entre 1.5 y 2.0 eV.

La Figura 30 muestra el estudio de extrapolación hacia nanotubos infinitos de las energías de excitación obtenidas mediante una regresión lineal. Nuevamente, todas las regresiones presentan una buena correlación lineal. Como era de esperar, las pendientes obtenidas mediante la regresión para los primeros estados excitados ( $E < 1.5$  eV) se encuentran cercanas a cero en ambos nanotubos, mostrando la cuasi independencia de las energías de estos estados de CIS con respecto a la longitud de los modelos. En cambio, el segundo estado B ( Figura 29 (B)) para el SWCNT (9,0,*L*) muestra claramente un comportamiento diferente. Esta figura hace evidente que es necesario modelar SWCNT con longitudes superiores a 5 nm para simular este tipo de estructuras con métodos aproximados para

moléculas. Las pendientes ligeramente negativas en ambos nanotubos, Figura 30 (A) y (B), confirman el corrimiento al rojo observado en los espectros. Una inspección simple de los valores extrapolados nos permite considerar que un SWCNT (13,0) suficientemente largo puede mostrar su primera excitación a energías en el rango de 0.9 - 1.0 eV. Mientras que, un SWCNT (9,0) con dimensiones similares solo requeriría 0.4 eV para ser fotoexcitado.



**Figura 30.** Energías de excitación de los estados singletes del SWCNT (9,0,L) a la izquierda (A), y del SWCNT (13,0,L) a la derecha (B), como función del inverso de la longitud del sistema. Las letras *p*, *f*, *m*, y *d* indican las transiciones electrónicas prohibidas, fuertes, medias y débiles, respectivamente.

En la Tabla 13 se muestran las energías, los valores correspondientes de CE y las fortalezas del oscilador (relacionadas por sus intensidades relativas), así como una descripción cualitativa de sus naturalezas, correspondientes a cada transición electrónica de los modelos de SWCNTs (9,0,20) y (13,0,20). La descripción de cada excitación mediante los OMs con mayor contribución para el estado de CIS, así como los valores de CE obtenidos en cada caso, son esenciales para una mejor comprensión de nuestros resultados.

Es importante señalar que la primera transición electrónica débil del SWCNT (9,0,20), aparece cuasi independiente al tamaño del modelo con una energía alrededor de 0.52 eV (banda A en la Figura 29 (A) y (B)). Sin embargo, de acuerdo con el esquema de extrapolación para modelos largos, este estado A no corresponde al de menor energía que este sistema puede alcanzar a longitudes infinitas (Figura 30 (A)). El estado descrito como

B correspondería en tal caso al de menor energía para nanotubos suficientemente largos. Esto está originado por las transferencias de carga que involucran OM's delocalizados sobre el nanotubo como mayor contribución a la excitación, que incluye el HOMO y LUMO del sistema. Esta es una transición altamente dependiente la longitud y podría permitir que el SWCNT (9,0) absorba fotones de muy baja energía en el rango del infrarrojo ( $0.4 \text{ eV} \sim 3200 \text{ cm}^{-1}$ ) y mantener activo al excitón debido a los procesos de TC sobre el nanotubo. De acuerdo con el esquema de extrapolación presentado, el estado B necesita que el nanotubo adquiera longitudes mayores a aproximadamente 30 nm (9,0,L) para pasar a ser el estado excitado de más baja energía.

El primer estado CIS prohibido (banda A en la Figura 29 (C) para el SWCNT (13,0,20) se describe fundamentalmente como una transición entre OM que se encuentran ambos localizados sobre un extremo del nanotubo (sin considerar los átomos de H). Así, la TC puede considerarse localizada en una sección del nanotubo e independiente de la longitud del mismo. Las transiciones permitidas a energías superiores en este nanotubo, desde la banda B hasta la E, se describen fundamentalmente también como TC entre OM's localizados en los bordes, aunque estos se encuentran dispersos a ambos extremos del nanotubo. Por consiguiente, basándonos en el modelo que se representa, las transiciones electrónicas en el SWCNT (13,0) son excitaciones localizadas en el borde del nanotubo. Nótese que los valores de energía CE son inferiores en la medida en que la transición se describe mayormente entre OM's dispersos en ambos extremos y sobre todo el nanotubo. Los estados indicados que cubren las bandas F, G y H se describen como las transiciones más delocalizadas para este SWCNT.

De esta forma, tres tipos diferentes de SWCNTs, para los cuales se esperaban comportamientos ópticos y propiedades electrónicas en general diferentes, fueron modelados mediante CNDOL. Los resultados muestran la importancia de considerar modelos finitos con longitudes mayores a los 3 nm para realizar una simulación confiable de las propiedades ópticas que corresponderían al sistema en la escala experimental. Los estados excitados de los SWCNTs estudiados muestran diferentes comportamientos. Los SWCNTs (5,0) y (13,0) presentan sus estados de más baja energía cuasi independientes respecto a la longitud del nanotubo. En cambio, el estado excitado permitido de más baja

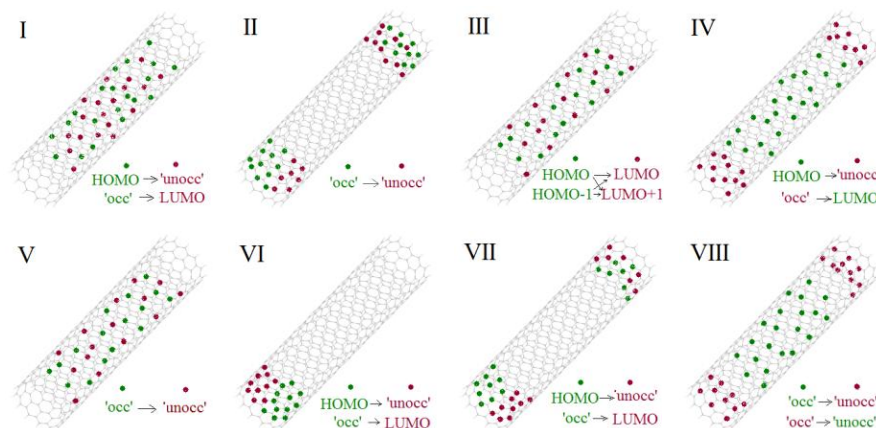
energía del SWCNT (9,0) tiende a disminuir su energía con el aumento de sus dimensiones. Además, para los SWCNT (5,0) y (13,0) la primera transición es prohibida y sus primeros estados con transiciones permitidas se encuentran en el rango de 0.9-1.0 y 1.4-1.6 eV, respectivamente. Sin embargo, el SWCNT (9,0) presenta el primer estado excitado ópticamente activo a energías menores de 0.4 eV cuando la longitud del nanotubo tiende a infinito.

**Tabla 13.** Representación cualitativa de los OM's que describen cada excitación electrónica en los modelos de SWCNT's (9,0,20) y (13,0,20).

Máx. (DE- CIS)	SWCNT (9,0,20)				SWCNT (13,0,20)			
	E (eV)	CE (eV)	Fort. <i>Osc.</i>	Modelo de CIS	E (eV)	CE (eV)	Fort. <i>Osc.</i>	Modelo de CIS
A	0.52	1.20	<i>d</i>	I, II	0.56	0.93	<i>p</i>	VI
B	0.86	0.81	<i>f</i>	I, III	0.84	0.83	<i>d</i>	II, VI
C	1.07	0.60	<i>m</i>	IV, I	1.02	0.84	<i>m</i>	VI
D	1.45	0.65	<i>d</i>	IV, V	1.52	0.62	<i>m</i>	II, VII
E	1.85	0.70	<i>d</i>	III, IV	1.70	0.66	<i>f</i>	II
F	2.03	0.72	<i>m</i>	I, IV, V	1.97	0.60	<i>d</i>	VIII
G	2.36	0.70	<i>d</i>	I, IV, V	2.31	0.60	<i>f</i>	VIII
H	2.92	0.71	<i>d</i>	I, IV, V	2.83	0.62	<i>f</i>	VIII

Las letras *p*, *f*, *m*, y *d* indican las transiciones electrónicas prohibidas, fuertes, medias y débiles, respectivamente. Cada tipo de transición de CIS se representan esquemáticamente mediante I, II, III, IV, V, VI, VII y VIII.

Representación de los modelos de CIS



Todos estos resultados concuerdan, en general, con los datos experimentales disponibles. Esta correspondencia nos permite predecir otras características de sus propiedades ópticas. Bajo el esquema de nuestros modelos, los SWCNT (5,0) y (9,0) presentan estados de transferencias de cargas a través de la sección del eje del nanotubo. Sin embargo, los estados excitados de baja energía en el SWCNT (13,0) son originados por excitaciones localizadas en los bordes. La importancia de considerar y evaluar el efecto de las interacciones electrónicas (CE) en nuestros modelos, nos permite relacionar estas características con el grado de atadura de los excitones formados en cada caso. Nuestros resultados sugieren que los excitones se encuentran más atados en el SWCNT que presenta mayor *gap* de energía, o sea, el SWCNT (13,0)<sup>43</sup>.





## **CONCLUSIONES**



## CONCLUSIONES

El desarrollo y las aplicaciones del Hamiltoniano aproximado CNDOL en la modelación de estados excitados y propiedades relacionadas, en diferentes sistemas poliatómicos y proyectado a sistemas en las nanoescalas, nos ha permitido arribar a las conclusiones que se exponen a continuación:

1. Se ha desarrollado el método CNDOL de forma que:
  - Han sido formulados, descritos e implementados nuevos Hamiltonianos combinados que proporcionan una mayor flexibilidad para su uso en diferentes tipos de sistemas. Esto se ha realizado manteniendo los prerequisites de evitar el ajuste de parámetros “a posteriori” y manteniendo un bajo costo computacional.
  - Se ha desarrollado un algoritmo para el planteamiento y cálculo de la interacción de configuraciones simple de forma que se aprovechen las capacidades computacionales actuales eficientemente a partir de una mejora sustancial y automática de la base configuraciones.
  - Se ha formulado e implementado el término de Coulomb – intercambio después de la interacción de configuraciones y dependiente de ésta, con lo que se logra un nuevo indicador de las características de las excitaciones electrónicas. Se ha mostrado que este término estima la influencia de las interacciones electrónicas sobre la energía de excitación.

De esta forma, se alcanza una descripción apropiada de los estados excitados en sistemas poliatómicos en diferentes escalas. Estos resultados confirman al método CNDOL como una oportunidad confiable para modelar grandes sistemas poliatómicos dada la consistencia teórica de sus aproximaciones.

2. Se realizó una evaluación extensiva de la calidad de los resultados CNDOL con algunos de los Hamiltonianos desarrollados y los estadígrafos evaluados muestran que en general describen adecuadamente las transiciones electrónicas siendo el error medio absoluto semejante en todos los Hamiltonianos formulados y a la vez comparable con otros métodos al uso actualmente.

3. Se discute y demuestra que el cálculo de la energía de absorción de luz no es la única característica importante para describir el comportamiento de los sistemas excitados. La evaluación de la contribución de Coulomb e intercambio (CE) a la energía de excitación caracteriza los tipos de transiciones electrónicas que tienen lugar en moléculas aisladas. En el caso de agregados moleculares es capaz de indicar el tipo de localización y atadura de cargas que caracteriza cada transición. También permite interpretar propiedades relacionadas con los excitones en grandes agregados moleculares que conformen cualquier tipo de sistema nanométrico, sea ordenado o amorfo.
4. Sobre la base del método y procedimientos que se han desarrollado:
  - Se demostró que el término CE es dependiente de la orientación relativa entre agregados moleculares de benceno y que es posible interpretar las ataduras de las cargas en una transición electrónica de acuerdo con la geometría prevaleciente. Así, por ejemplo, se infiere que las excitaciones en las estructuras propuestas de sólido cristalino, líquido *Herringbone* y otros modelos compactos del benceno líquido impliquen excitones poco atados.
  - Se obtuvo un espectro de absorción para los modelos de agregados más complejos del fullereno ( $[C_{60}]_x$ ) que reproduce mejor los datos experimentales obtenidos en solución para este sistema. De acuerdo con los valores de CE, los estados de más baja energía en los modelos  $[C_{60}]_x$  presentan desplazamiento de las cargas menos atados con respecto a los estados de mayor energía.
  - Se modelaron nanotubos de carbono (SWCNT) finitos suficientemente grandes y los resultados muestran que es importante considerar longitudes superiores a los 3 nm para lograr una interpretación confiable de las propiedades electrónicas de estos sistemas. Los estados excitados modelados para los SWCNTs (5,0), (9,0) y (13,0) muestran comportamientos diferentes y en general se reproducen los datos experimentales disponibles para cada sistema. Los estados excitados de más baja energía en los SWCNT (5,0) y (9,0) pueden relacionarse como transferencias de carga a través de la sección del eje del nanotubo. En cambio, las transiciones electrónicas de baja energía en el SWCNT (13,0) son originadas por excitaciones localizadas en los bordes. Se sugiere que los excitones se encuentren más atados en los SWCNTs semiconductores de mayor *gap*, tales como el SWCNT (13,0).

## **RECOMENDACIONES**

- Continuar desarrollando el formalismo del método CNDOL explorando alternativas como la implementación de funciones de bases extendidas, la posibilidad de expandir el procedimiento de interacción de configuraciones para considerar explícitamente en mayor medida los efectos de la correlación electrónica y otras variantes posibles.
- Actualizar el código del programa con vista a poder implementar algoritmos modernos eficientes para la construcción y diagonalización de matrices.
- Continuar aplicando el método al estudio de grandes sistemas de interés, como los grafenos y sistemas moleculares capaces de captar y utilizar la energía proveniente de la absorción de luz y también a fenómenos biológicos relacionados.



## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Scholes, G. D. and Rumbles, G., *Nat. Mater.* 5, 683 (2006).
- 2 Clark, A. E., Qin, C., and Li, A. D. Q., *J. Am. Chem. Soc.* 129, 7586 (2007);  
Beckers, E. H. A., Meskers, S. C. J., Schenning, A. P. H. J., Chen, Z., Würthner, F.,  
Marsal, P., Beljonne, D., Cornil, J., and Janssen, R. A. J., *J. Am. Chem. Soc.* 128,  
649 (2006); Dijk, L. v., Bobbert, P. A., and Spano, F. C., *J. Phys. Chem. B* 113,  
9708 (2009); West, B. A., Womick, J. M., McNeil, L. E., Tan, K. J., and Moran, A.  
M., *J. Phys. Chem. C* 114, 10580 (2010); Madjet, M. E.-A., Müh, F., and Renger,  
T., *J. Phys. Chem. B* 113, 12603 (2009).
- 3 Voityuk, A. A. and Duran, M., *J. Phys. Chem. C* 112, 1672 (2008).
- 4 Ren, T., Sun, B., Chen, Z., Qu, L., Yuan, H., Gao, X., Wang, S., He, R., Zhao, F.,  
Zhao, Y., Liu, Z., and Jing, X., *J. Phys. Chem. B* 111, 6344 (2007).
- 5 López-Bezanilla, A., Triozon, F., Latil, S., Blase, X., and Roche, S., *Nano Lett.* 9,  
940 (2009); Khare, R., Mielke, S. L., Paci, J. T., Zhang, S., Ballarini, R., Schatz, G.  
C., and Belytschko, T., *Phys. Rev. B* 75, 075412 (2007).
- 6 Orellana, W. and Vásquez, S. O., *Phys. Rev. B* 74, 125419 (2006).
- 7 Ponomarenko, L. A., Schedin, F., Katsnelson, M. I., Yang, R., Hill, E. W.,  
Novoselov, K. S., and Geim, A. K., *SCIENCE* 320, 356 (2008).
- 8 Scholes, G. D., *ACS Nano* 2, 523 (2008).
- 9 Hatchett, D. W. and Josowicz, M., *Chem. Revs.* 108, 746 (2008); Gavrilenko, A. V.,  
Matos, T. D., Bonner, C. E., Sun, S. S., Zhang, C., and Gavrilenko, V. I., *J. Phys.*  
*Chem. C* 112, 7908 (2008).
- 10 Kose, M. E., Mitchell, W. J., Kopidakis, N., Chang, C. H., Shaheen, S. E., Kim, K.,  
and Rumbles, G., *J. Am. Chem. Soc.* 129, 14257 (2007).
- 11 Yomosa, S., Miyata, T., and Suzuki, H., *J. Phys. Soc. Jpn.* 24, 878 (1968).
- 12 Tagami, A., Ishibashi, N., Kato, D.-i., Taguchi, N., Mochizuki, Y., Watanabe, H.,  
Ito, M., and Tanaka, S., *Chem. Phys. Lett.* 472, 118 (2009).
- 13 LaVan, D. A. and Cha, J. N., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 103, 5251 (2006).
- 14 Scholes, G. D., Jordanides, X. J., and Fleming, G. R., *J. Phys. Chem. B* 105, 1640  
(2001).
- 15 Schreiber, M., Silva-Junior, M. R., Sauer, S. P. A., and Thiel, W., *J. Chem. Phys.*  
128, 134110 (2008).
- 16 Sauer, S. P. A., Schreiber, M., Silva-Junior, M. R., and Thiel, W., *J. Chem. Theory*  
*Comput.* 5, 555 (2009).
- 17 Rhee, Y. M. and Head-Gordon, M., *J. Phys. Chem. A* 111, 5314 (2007).
- 18 Hoffmann, M., Wanko, M., Strodel, P., Konig, P. H., Frauenheim, T., Schulten, K.,  
Thiel, W., Tajkhorshid, E., and Elstner, M., *J. Am. Chem. Soc.* 128, 10808 (2006).
- 19 Nakatani, N., Hasegawa, J.-y., and Nakatsuji, H., *Chem. Phys. Lett.* 469, 191  
(2009).
- 20 Grimme, S., *J. Comput. Chem.* 25, 1463 (2004).
- 21 Kleinschmidt, M., Marian, C. M., Waletzke, M., and Grimme, S., *J. Chem. Phys.*  
130, 044708 (2009).
- 22 Grimme, S. and Parac, M., *ChemPhysChem* 3 (2003).
- 23 Dreuw, A. and Head-Gordon, M., *J. Am. Chem. Soc.* 126, 4007 (2004).

24 Dreuw, A. and Head-Gordon, M., *Chem. Rev.* 105, 4009 (2005).  
 25 Li, Q., Li, Q., and Shuai, Z., *Synth. Met.* 158, 330 (2008).  
 26 Fink, R. F., Pfister, J., Zhao, H. M., and Engels, B., *Chem. Phys.* 346, 275 (2008).  
 27 Callis, P. R., Petrenko, A., Muiño, P. L., and Tusell, J. R., *J. Phys. Chem. B* 111,  
 10335 (2007); Moore, E. E. and Yaron, D., *J. Phys. Chem. A* 106, 5339 (2002).  
 28 Wong, K. F., Bagchi, B., and Rossky, P. J., *J. Phys. Chem. A* 108, 5752 (2004).  
 29 Hennebicq, E., Pourtois, G., Scholes, G. D., Herz, L. M., Russell, D. M., Silva, C.,  
 Setayesh, S., Grimsdale, A. C., Müllen, K., Brédas, J.-L., and Beljonne, D., *J. Am.*  
*Chem. Soc.* 127, 4744 (2005).  
 30 Thiel, W. and Voityuk, A. A., *J. Phys. Chem.* 100, 616 (1996).  
 31 Stewart, J. J. P., *J. Comput. Chem.* 10, 221 (1989).  
 32 Dewar, M. J. S. and Thiel, W., *J. Am. Chem. Soc.* 99, 4899 (1977).  
 33 Montero, L. A., Alfonso, L., Alvarez, J. R., and Perez, E., *Int. J. Quantum Chem.*  
 37, 465 (1990).  
 34 Malaspina, T., Fileti, E. E., and Rivelino, R., *J. Phys. Chem. B* 111, 11935 (2007).  
 35 Montero, L. A., Diaz, L. A., and Castillo, N., *Chem. Phys. Lett.* 364, 176 (2002).  
 36 Montero-Cabrera, L. A., Röhrig, U., Padron-García, J. A., Crespo-Otero, R.,  
 Montero-Alejo, A. L., García de la Vega, J. M., Chergui, M., and Röthlisberger, U.,  
*J. Chem. Phys.* 127, 145102 (2007).  
 37 Fuentes, M. E., Peña, B., Contreras, C., Montero, A. L., Chianelli, R., Alvarado, M.,  
 Olivas, R., Rodríguez, L. M., Camacho, H., and Montero-Cabrera, L. A., *Int. J.*  
*Quantum Chem.* 108, 1664 (2008).  
 38 Silva-Junior, M. R. and Thiel, W., *J. Chem. Theory Comput.* 6, 1546 (2010).  
 39 Thiel, W., in *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, edited by J.  
 G. (Ed.) (John von Neumann Institute for Computing, Jülich, NIC Series, 2000),  
 Vol. 1.  
 40 Voityuk, A. A., Zerner, M. C., and Roesch, N., *J. Phys. Chem. A* 103, 4553 (1999).  
 41 Giese, T. J., Sherer, E. C., Cramer, C. J., and York, D. M., *J. Chem. Theory*  
*Comput.* 1, 1275 (2005).  
 42 Weber, W. and Thiel, W., *Theor Chem Acc* 103, 495 (2000).  
 43 Montero-Alejo, A. L., Fuentes, M. E., Menéndez-Proupin, E., Orellana, W., Bunge,  
 C. F., Montero, L. A., and Vega, J. M. G. d. l., *Phys. Rev. B* 81, 235409 (2010).  
 44 Montero-Alejo, A. L., Fuentes, M. E., Montero, L. A., and Vega, J. M. G. d. l.,  
*Chem. Phys. Lett.* 502, 271 (2011).  
 45 Szabo, A. and Ostlung, N. S., *Modern quantum chemistry: introduction to advanced*  
*electronic structure theory.* (Dover Publications Inc., New York, 1996).  
 46 Levine, I. N., edited by S. A. PEARSON EDUCACIÓN (2001).  
 47 Cramer, C. J., *Essentials of Computational Chemistry. Theories and Models*  
*(Second Edition).* (John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester,  
 West Sussex PO19 8SQ, England, 2004).  
 48 Jensen, F., *Introduction to Computational Chemistry (Second Edition).* (John Wiley  
 & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ,  
 England, 2007).  
 49 Born, M. and Oppenheimer, R., *Ann. Physik* 389, 457 (1927).  
 50 Roothaan, C. C. J., *Rev. Mod. Phys.* 23, 69 (1951).  
 51 Foresman, J. B., Head-Gordon, M., Pople, J. A., and Frisch, M. J., *J. Phys. Chem.*  
 96, 135 (1992).



52 Serrano-Andres, L. and Merchán, M., *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 729, 99 (2005).  
 53 Pople, J. A. and Beveridge, D. L., *Approximate Molecular Orbital Theory*.  
 (McGraw-Hill Book Company, New York, 1970).  
 54 Montero, L., in *Química Teórica: Estructura, Interacciones y Reactividad*, edited  
 by S. Fraga (Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 1987), Vol.  
 1, pp. 73.  
 55 Pople, J. A., Santry, D. P., and Segal, G. A., *J. Chem. Phys.* 43, S129 (1965).  
 56 Pople, J. A. and Segal, G. A., *J. Chem. Phys.* 43, S136 (1965).  
 57 Pople, J. A. and Segal, G. A., *J. Chem. Phys.* 44, 3289 (1966).  
 58 Pople, J. A., Beveridge, D. L., and Dobosh, P. A., *J. Chem. Phys.* 47, 2026 (1967).  
 59 Zerner, M., *J. Chem. Phys.* 62, 2788 (1975).  
 60 Stewart, J. J. P., *J Mol Model* 13, 1173 (2007).  
 61 Rocha, G. B., Freire, R. O., Simas, A. M., and Stewart, J. J., *J. Comput. Chem.* 27,  
 1101 (2006); Dewar, M. J. S., Zoebisch, E. G., Healy, E. F., and Stewart, J. J. P., *J.*  
*Am. Chem. Soc.* 115, 5348 (1993).  
 62 Dewar, M. J. S., Zoebisch, E. G., Healy, E. F., and Stewart, J. J. P., *J. Am. Chem.*  
*Soc.* 107, 3902 (1985).  
 63 Bacon, A. D. and Zerner, M. C., *Theor. Chim. Acta* 53, 21 (1979).  
 64 Dewar, M. J. S. and Thiel, W., *Theor. Chem. Acc.* 46, 89 (1977).  
 65 Thiel, W., *J. Am. Chem. Soc.* 103, 1413 (1981).  
 66 Stewart, J. J., *J. Comput. Chem.* 10, 209 (1989).  
 67 Kolb, M. and Thiel, W., *J. Comput. Chem.* 14, 775 (1993).  
 68 Ridley, J. and Zerner, M., *Theor. Chim. Acta* 32, 111 (1973); Ridley, J. E. and  
 Zerner, M. C., *Theor. Chim. Acta* 42, 223 (1976).  
 69 Li, J., Williams, B., Cramer, C. J., and Truhlar, D. G., *J. Chem. Phys.* 110, 724  
 (1999).  
 70 Mulliken, R. S., *J. Chem. Phys.* 2, 782 (1934).  
 71 Pariser, R. and Parr, R. G., *J. Chem. Phys.* 21, 767 (1953).  
 72 Pople, J. A., *Trans. Faraday Soc.* 49, 1375 (1953).  
 73 Zhao, H. and Mazumdar, S., *Phys. Rev. B* 73, 075403 (2006); Zhao, H. and  
 Mazumdar, S., *Synth. Met.* 155, 250 (2005).  
 74 Del Bene, J. and Jaffe, H. H., *J. Chem. Phys.* 48, 1807 (1968).  
 75 Del Bene, J. and Jaffe, H. H., *J. Chem. Phys.* 48, 4050 (1968); Del Bene, J. and  
 Jaffe, H. H., *J. Chem. Phys.* 49, 1221 (1968).  
 76 Alvarez-Idaboy, J. R. and Montero, L. A., *Rev. Cub. Química* 6, 69 (1992).  
 77 Diaz, I., Montero, L. A., Munoz, F., and Donoso, J., *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*  
 433, 279 (1998); Mora-Diez, N., Montero, L. A., and Fabian, J., *J. Mol. Struct.*  
*(THEOCHEM)* 453, 49 (1998); Portugal, S. G. M., Montero-Cabrera, L. A., Diaz,  
 L. A., and Brinn, I. M., *J. Photochem. Photobiol., A* 181, 370 (2006).  
 78 Montero, L. A., Esteva, A. M., Molina, J., Zapardiel, A., Hernandez, L., Marquez,  
 H., and Acosta, A., *J. Am. Chem. Soc.* 120, 12023 (1998).  
 79 Pérez Badell, Y., Montero, L. A., and Perez, C., *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 769,  
 77 (2006).  
 80 Chen, C., Chen, S. C., and Leu, S. W., *J. Chinese Chem. Soc. (Taiwan)* 22, 205  
 (1975); Chen, C., Chen, S. C., and Leu, S. W., *J. Chinese Chem. Soc. (Taiwan)* 22,  
 215 (1975).

- 81 Hinze, J. and Jaffe, H. H., *J. Am. Chem. Soc.* 84, 540 (1962); Lu, L.-H., Sun, K.-C.,  
and Chen, C., *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 392, 205 (1997).
- 82 Ohno, K., *Theor. Chim. Acta* 2, 219 (1964); Nishimoto, K. and Mataga, N., *Z. Phys.*  
*Chem. (Munich)* 12, 335 (1957).
- 83 Wolfsberg, M. and Helmholz, L., *J. Chem. Phys.* 20, 837 (1952).
- 84 Montero, L. A., PhD, Technische Universität Dresden, 1980.
- 85 Kowalski, K., Krishnamoorthy, S., Villa, O., Hammond, J. R., and Govind, N., *J.*  
*Chem. Phys.* 132, 154103 (2010).
- 86 Head-Gordon, M., Rico, R. J., Oumi, M., and Lee, T. J., *Chem. Phys. Lett.* 219, 21  
(1994).
- 87 Koch, W. and Holthausen, M. C., *A Chemist's Guide to Density Functional Theory,*  
*Second Edition.* (Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 2001).
- 88 Perdew, J. P., Burke, K., and Ernzerhof, M., *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- 89 Grimme, S. and Waletzke, M., *J. Chem. Phys.* 111 (1999).
- 90 Liang, W. Y., *Physics Education* 5, 226 (1970).
- 91 Igumenshchev, K. I., Tretiak, S., and Chernyak, V. Y., *J. Chem. Phys.* 127, 114902  
(2007); Abramavicius, D., Palmieri, B., Voronine, D. V., Sanda, F., and Mukamel,  
S., *Chem. Revs.* 109, 2350 (2009).
- 92 Wong, B. M. and Hsieh, T. H., *J. Chem. Theory Comput.* 6, 3704 (2010).
- 93 Hao, H. L. and Shen, W. Z., *Nanotechnology* 19, 455704 (2008).
- 94 Li, S., George, T. F., Sun, X., and Chen, L. S., *J. Phys. Chem. B* 111, 6097 (2007);  
Gregg, B. A., *J. Phys. Chem. B* 107, 4688 (2003).
- 95 Carlson, L. J. and Krauss, T. D., *Acc. Chem. Res.* 41, 235 (2008).
- 96 Montero Cabrera, L. A., Montero Alejo, A. L., Bunge Molina, C., González  
Santana, S., Crespo Otero, R., Mora Díez, N., Delgado Gran, A., and Menéndez-  
Proupin, E., NDOL2010 (Universidad de La Habana and Universidad Autónoma de  
Madrid, Havana, 2010).
- 97 Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A.,  
Cheeseman, J. R., J. A. Montgomery, J., Vreven, T., Kudin, K. N., Burant, J. C.,  
Millam, J. M., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M.,  
Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M.,  
Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao,  
O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J. E., Hratchian, H. P., Cross, J. B., Adamo,  
C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi,  
R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Ayala, P. Y., Morokuma, K., Voth, G. A.,  
Salvador, P., Dannenberg, J. J., Zakrzewski, V. G., Dapprich, S., Daniels, A. D.,  
Strain, M. C., Farkas, O., Malick, D. K., Rabuck, A. D., Raghavachari, K.,  
Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cui, Q., Baboul, A. G., Clifford, S., Cioslowski, J.,  
Stefanov, B. B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R. L.,  
Fox, D. J., Keith, T., Al-Laham, M. A., Peng, C. Y., Nanayakkara, A.,  
Challacombe, M., Gill, P. M. W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M. W., Gonzalez,  
C., and Pople, J. A., Gaussian 03 (Gaussian, Inc., Pittsburgh, 2003).
- 98 MOPAC2009, James J. P. Stewart, Stewart Computational Chemistry (Colorado  
Springs, CO, USA, 2010).
- 99 Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C.,  
Ceresoli, D., Chiarotti, G. L., Cococcioni, M., Dabo, I., Dal Corso, A., de Gironcoli,  
S., Fabris, S., Fratesi, G., Gebauer, R., Gerstmann, U., Gougoussis, C., Kokalj, A.,

Lazzeri, M., Martin-Samos, L., Marzari, N., Mauri, F., Mazzarello, R., Paolini, S.,  
 Pasquarello, A., Paulatto, L., Sbraccia, C., Scandolo, S., Sclauzero, G., Seitsonen,  
 A. P., Smogunov, A., Umari, P., and Wentzcovitch, R., *J. Phys. Condens. Matter*  
 21, 395502 (2009).  
 100 Kohanoff, J., *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory*  
*and Computational Methods*. (Cambridge University Press, 2004).  
 101 Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A., and Joannopoulos, J. D., *Rev.*  
*Mod. Phys.* 64 (1992).  
 102 Rappe, A. M., Rabe, K. M., Kaxiras, E., and Joannopoulos, J. D., *Phys. Rev. B* 41,  
 1227 (1990).  
 103 Marzari, N., Vanderbilt, D., De Vita, A., and Payne, M. C., *Phys. Rev. Lett.* 82,  
 3296 (1999).  
 104 Wentzcovitch, R. M., *Phys. Rev. B* 44, 2358 (1991).  
 105 Montero-Cabrera, L. A., Lage-Castellanos, A., Montero-Alejo, A. L., and Fabian, J.,  
 in *Introduction to Advanced Topics of Computational Chemistry*, edited by L. A.  
 Montero, L. A. Díaz, and R. Bader (Editorial de la Universidad de La Habana,  
 Havana, Cuba, 2003), pp. 309.  
 106 Pople, J. A., *Proc. Phys. Soc. London* 68A, 81 (1955).  
 107 Biermann, D. and Schmidt, W., *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980).  
 108 Kadantseva, E. S., Stott, M. J., and Rubio, A., *J. Chem. Phys.* 124, 134901 (2006).  
 109 Curtiss, L. A., Redfern, P. C., and Raghavachari, K., *J. Chem. Phys.* 123, 124107  
 (2005).  
 110 Levine, B. G. and Martínez, T. J., *J. Phys. Chem. A* 113, 12815 (2009); Tao, H.,  
 Levine, B. G., and Martínez, T. J., *J. Phys. Chem. A* 113, 13656 (2009).  
 111 Slaviček, P. and Martínez, T. J., *J. Chem. Phys.* 132, 234102 (2010); Levine, B. G.,  
 Ko, C., Quenneville, J., and Martínez, T. J., *Mol. Phys.* 104, 1039 (2006); Sastry,  
 K., Johnson, D. D., Thompson, A. L., Goldberg, D. E., Martínez, T. J., Leiding, J.,  
 and Owens, J., *Materials and Manufacturing Processes* 22, 553 (2007).  
 112 Fabian, J., Diaz, L., Seifert, G., and Niehaus, T., *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 594,  
 41 (2002).  
 113 Silva-Junior, M. R., Schreiber, M., Sauer, S. P. A., and Thiel, W., *J. Chem. Phys.*  
 129, 104103 (2008).  
 114 Fabian, J., *Theor. Chem. Acc.* 106, 199 (2001).  
 115 Otte, N., Scholten, M., and Thiel, W., *J. Phys. Chem. A* 111, 5751 (2007).  
 116 Dewar, M. J. S. and Worley, S. D., *J. Chem. Phys.* 50, 654 (1969); Eland, J. H. D.,  
*J. Mass Spectrometry and Ion Physics* 2, 471 (1969); Schmidt, W., *J. Chem. Phys.*  
 66, 828 (1977); Rademacher, P., Marzinzik, Andreas L., Kowski, K., and Weiß,  
 Michael E., *Eur. J. Org. Chem.* 2001, 121 (2001); Galasso, V., *J. Mol. Struct.*  
*(THEOCHEM)* 257, 181 (1992); Baumann, H., Bunzli, J.-C., and Michael, J. F.,  
*Helv. Chim. Acta* 65, 582 (1982); Palmer, M. H., McNab, H., Reed, D., Pollacchi,  
 A., Walker, I. C., Guest, M. F., and Siggel, M. R. F., *Chem. Phys.* 214, 191 (1997);  
 Ghosh, A., *Acc. Chem. Res.* 31, 189 (1998); Baker, A. D., May, D. P., and Turner,  
 D. W., *J. Chem. Soc. B* (1968); Koenig, T., Smith, M., and Snell, W., *J. Am. Chem.*  
*Soc.* 99, 6663 (1977); Kimura, K. and Nagakura, S., *Theor. Chim. Acta* 3, 164  
 (1965); Allam, S. H., Mighed, M. D., and Khodary, A. E., *J. Mass Spectrometry*  
*and Ion Physics* 39, 117 (1981); Merer, A., *Can. J. Phys.* 42, 1242 (1964);

- Kobayashi, T., Yokota, K., and Nagakura, S., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 6, 167 (1975).
- 117 Dougherty, D., Younathan, E. S., Voll, R., Abdalnur, S., and McGlynn, S. P., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 13, 379 (1978).
- 118 Grimme, S. and Izgorodina, E. I., *Chem. Phys.* 305, 223 (2004).
- 119 Matsuura, A., Sato, H., Sotoyama, W., Takahashi, A., and Sakurai, M., *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 860, 119 (2008); Silva López, C., Nieto Faza, O., Lopez Estévez, S., and De Lera, A. R., *J. Comput. Chem.* 27, 116 (2006); Kobayashi, N., Nakajima, S.-i., Ogata, H., and Fukuda, T., *Chem. Eur. J.* 10, 6294 (2004).
- 120 Pescitelli, G., Sreerama, N., Salvadori, P., Nakanishi, K., Berova, N., and Woody, R. W., *J. Am. Chem. Soc.* 130, 6170 (2008).
- 121 Thiel, W., MNDO99 (Mülheim an der Ruhr, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung: Germany, 2007).
- 122 Zerner, M. C., Ridley, J. E., Bacon, A. D., Head, J. D., Edwards, W. D., McKelvey, J., Cuberson, J. C., Knappe, P., Cory, M. G., Weiner, B., Baker, J. D., Parkinson, W. A., Kannis, D., Yu, J., Roesch, N., Kotzian, M., Karelson, T. T. M. M., Zheng, X., Pearl, G., Broo, A., Cullen, K. A. J. M., Li, J., Hawkins, G. D., Thompson, J. D., Kelly, C. P., Liotard, D. A., Cramer, C. J., and Truhlar, D. G., ZINDO-MN (Quantum Theory Project, University of Florida, Gainesville, and Department of Chemistry, University of Minnesota, Minneapolis: Florida/Minnesota, 2005).
- 123 Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Zakrzewski, V. G., J. A. Montgomery, J., Stratmann, R. E., Burant, J. C., Dapprich, S., Millam, J. M., Daniels, A. D., Kudin, K. N., Strain, M. C., Farkas, O., Tomasi, J., Barone, V., Cossi, M., Cammi, R., Mennucci, B., Pomelli, C., Adamo, C., Clifford, S., Ochterski, J., Petersson, G. A., Ayala, P. Y., Cui, Q., Morokuma, K., Malick, D. K., Rabuck, A. D., Raghavachari, K., Foresman, J. B., Cioslowski, J., Ortiz, J. V., Baboul, A. G., Stefanov, B. B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Gomperts, R., Martin, R. L., Fox, D. J., Keith, T., Al-Laham, M. A., Peng, C. Y., Nanayakkara, A., Gonzalez, C., Challacombe, M., Gill, P. M. W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M. W., Andres, J. L., Gonzalez, C., Head-Gordon, M., Replogle, E. S., and Pople, J. A., Gaussian 98, Revision A.7 (Gaussian, Inc., Pittsburgh, 1998).
- 124 Heinze, H. H., Görling, A., and Rösch, N., *J. Chem. Phys.* 113 (2000).
- 125 D.M.S., *UV Atlas of Organic Compounds*. (Butterworths – Verlag Chemie, Weinheim – London, 1966 – 67).
- 126 Wolfgang Hieringer, Stan J. A. van Gisbergen, and Baerends, E. J., *J. Phys. Chem. A* 106, 10380 (2002).
- 127 Saha, B., Ehara, M., and Nakatsuji, H., *J. Chem. Phys.* 125, 014316/1 (2006).
- 128 Molina, V. and Merchán, M., *J. Phys. Chem. A* 105, 3745 (2001).
- 129 Serrano-Andrés, L. and Fulscher, M. P., *J. Am. Chem. Soc.* 118, 12190 (1996).
- 130 Varsano, D., DiFelice, R., Marques, M. A. L., and Rubio, A., *J. Phys. Chem. B* 110, 7129 (2006).
- 131 Miyahara, T., Nakatsuji, H., Hasegawa, J., Osuka, A., Aratani, N., and Tsuda, A., *J. Chem. Phys.* 117, 11196 (2002); Yeganeh, S. and Voorhis, T. V., *J. Phys. Chem. C* 114, 20756 (2010).
- 132 Yamaguchi, Y., Yokoyama, S., and Mashiko, S., *J. Chem. Phys.* 116 (2002).
- 133 Menon, S. T., Han, M., and Sakmar, T. P., *Physiol. Rev.* 81, 1659 (2001).

- 134 Shivani Ahuja, Markus Eilers, Amiram Hirshfeld, Elsa C. Y. Yan, Martine Ziliox,  
Thomas P. Sakmar, Mordechai Sheves, and Smith, S. O., *J. Am. Chem. Soc.* 131,  
15160 (2009); Sekharan, S., Sugihara, M., Weingart, O., Okada, T., and Buss, V., *J.*  
135 *Am. Chem. Soc.* 129, 1052 (2007).
- 136 Altun, A., Yokoyama, S., and Morokuma, K., *J. Phys. Chem. B* 112, 6814 (2008).  
Okada, T., Sugihara, M., Bondar, A.-N., Elstner, M., Entel, P., and Buss, V., *J. Mol.*  
*Biol.* 342, 571 (2004); Röhrig, U. F., Guidoni, L., Laio, A., Frank, I., and  
Rothlisberger, U., *J. Am. Chem. Soc.* 126, 15328 (2004); Moret, M.-E., Tapavicza,  
E., Guidoni, L., Rohrig, U. F., Sulpizi, M., Tavernelli, I., and Rothlisberger, U.,  
*Chimia* 59, 493 (2005).
- 137 Strambi, A., Coto, P. B., Frutos, L. M., Ferre, N., and Olivucci, M., *J. Am. Chem.*  
*Soc.* 130, 3382 (2008).
- 138 Röhrig, U. F., Guidoni, L., and Rothlisberger, U., *ChemPhysChem* 6, 1836 (2005).
- 139 Lee, E. C., Kim, D., Jurecka, P., Tarakeshwar, P., Hobza, P., and Kim, K. S., *J.*  
*Phys. Chem. A* 111, 3446 (2007).
- 140 Li, Y., Gao, J., Motta, S. D., Negri, F., and Wang, Z., *J. Am. Chem. Soc.* 132, 4208  
(2010); Zapotoczny, S., Rymarczyk-Machal, M., Stradomska, A., Petelenz, P., and  
Nowakowska, M., *J. Phys. Chem. B* 111, 10088 (2007).
- 141 Crespo-Hernández, C. E., Cohen, B., and Kohler, B., *NATURE* 436 (2005).
- 142 Pabst, M. and Köhn, A., *J. Phys. Chem. A* 114, 1639 (2010); Wang, S., Bazan, G.  
C., Tretiak, S., and Mukamel, S., *J. Am. Chem. Soc.* 122, 1289 (2000); Tretiak, S.,  
Zhang, W. M., Chernyak, V., and Mukamel, S., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 96,  
13003 (1999); Muñoz-Losa, A., Curutchet, C., Galván, I. F., and Mennucci, B., *J.*  
*Chem. Phys.* 129, 034104 (2008).
- 143 Jeffrey, G. A., Ruble, J. R., McMullan, R. K., and Pople, J. A., *Proc. R. Soc. Lond.*  
414, 47 (1987).
- 144 Narten, A. H., *J. Chem. Phys.* 48, 1630 (1968).
- 145 Narten, A. H., *J. Chem. Phys.* 67, 2102 (1977).
- 146 Bornsen, K. O., Lin, S. H., Selzle, H. L., and Schlag, E. W., *J. Chem. Phys.* 90  
(1989).
- 147 Inagaki, T., *J. Chem. Phys.* 57, 2526 (1972).
- 148 Coutinho, K., Canuto, S., and Zerner, M. C., *Int. J. Quantum Chem.* 65, 885 (1997).
- 149 Pitonak, M., Neogady, P., Rezac, J., Jurecka, P., Urban, M., and Hobza, P., *J.*  
*Chem. Theory Comput.* 4, 1829 (2008).
- 150 Janowski, T. and Pulay, P., *Chem. Phys. Lett.* 447, 27 (2007).
- 151 Rocha-Rinza, T., Vico, L. D., Veryazov, V., and Roos, B. O., *Chem. Phys. Lett.*  
426, 268 (2006).
- 152 Head-Gordon, M., Maurice, D., and Oumi, M., *Chem. Phys. Lett.* 246, 114 (1995).
- 153 Broude, V. L., *Soviet Physics Uspekhi* 4, 584 (1962).
- 154 Rincon, L., Hasmy, A., Gonzalez, C. A., and Almeida, R., *J. Chem. Phys.* 129,  
044107 (2008).
- 155 Stratmann, R. E., Scuseria, G. E., and Frisch, M. J., *J. Chem. Phys.* 109, 8218  
(1998); Zhao, J., Feng, M., Yang, J., and Petek, H., *ACS Nano* 3, 853 (2009).
- 156 Nikolaev, A. V., Bodrenko, I. V., and Tkalya, E. V., *Phys. Rev. A* 77, 012503  
(2008).
- 157 Hare, J. P., Kroto, H. W., and Taylor, R., *Chem. Phys. Lett.* 177, 394 (1991).

- 158 Catalán, J., *Chem. Phys. Lett.* 223, 159 (1994); Pradeep, T., D'Souza, F., Subbanna, G. N., Krishnan, V., and Rao, C. N. R., *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* 103, 685 (1991); Stepanov, A. G., Portella-Oberli, M. T., Sassara, A., and Chergui, M., *Chem. Phys. Lett.* 358, 516 (2002); Kataura, K., Irie, N., Kobayashi, N., Achiba, Y., Kikuchi, K., Hanyu, T., and Yamaguchi, S., *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2: Letters* 32, L1667 (1993).
- 159 Bauernschmitt, R., Ahlrichs, R., Hennrich, F. H., and Kappes, M. M., *J. Am. Chem. Soc.* 120, 5052 (1998).
- 160 Orlandi, G. and Negri, F., *Photochem. Photobiol. Sci.* 1, 289 (2002).
- 161 Rocca, D., Gebauer, R., Saad, Y., and Baroni, S., *J. Chem. Phys.* 128, 154105 (2008).
- 162 Braga, M., Larsson, S., Rosen, A., and Volosov, A., *Astron. Astrophys.* 245, 232 (1991).
- 163 Negri, F., Orlandi, G., and Zerbetto, F., *J. Chem. Phys.* 97 (1992).
- 164 Leach, S., Vervloet, M., Desprès, A., Breheret, E., Hare, J. P., Dennis, T. J., Kroto, H. W., Taylor, R., and Walton, D. R. M., *Chem. Phys.* 160 (1992).
- 165 Koval, P., Foerster, D., and Coulaud, O., *J. Chem. Theory Comput.* 6, 2654 (2010).
- 166 Bulavin, L., Adamenko, I., Prylutsky, Y., Durov, S., Graja, A., Bogucki, A., and Scharff, P., *PCCP* 2 (2000).
- 167 Lof, R. W., Veenendaal, M. A. v., Jonkman, H. T., and Sawatzky, G. A., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 72, 83 (1995).
- 168 Surjan, P. R., Udvardi, L., and Nemeth, K., *Synth. Met.* 77, 107 (1996).
- 169 Soper, A. K., David, W. I. F., Sivia, D. S., Dennis, T. J. S., Hare, J. P., and Prassides, K., *J. Phys.: Condens. Matter.* 4, 6087 (1992).
- 170 Zettergren, H., Wang, Y., Lamsabhi, Y., Alcamí, M., and Martín, F., *J. Chem. Phys.* 130 (2009).
- 171 Borstnik, U., Hodoscek, M., Janezic, D., and Lukovits, I., *Chem. Phys. Lett.* 411 384 (2005); Chen, C.-W. and Lee, M.-H., *Nanotechnology* 15, 480 (2004 ).
- 172 Buonocore, F., Trani, F., Ninno, D., Matteo, A. D., Cantele, G., and Iadonisi, G., *Nanotechnology* 19, 025711 (2008).
- 173 Ichida, M., Mizuno, S., Tani, Y., Saito, Y., and Nakamura, A., *J. Phys. Soc. Jpn.* 68, 3131 (1999); Ichida, M., Mizuno, S., Saito, Y., Kataura, H., Achiba, Y., and Nakamura, A., *Phys. Rev. B* 65, 241407 (2002).
- 174 Li, Z. M., Tang, Z. K., Liu, H. J., Wang, N., Chan, C. T., Saito, R., Okada, S., Li, G. D., Chen, J. S., Nagasawa, N., and Tsuda, S., *Phys. Rev. Lett.* 87, 127401 (2001).
- 175 Bachilo, S. M., Strano, M. S., Kittrell, C., Hauge, R. H., Smalley, R. E., and Weisman, R. B., *SCIENCE* 298, 2361 (2002).
- 176 O'Connell, M. J., Bachilo, M. J., Huffman, C. B., Moore, C. B., Strano, M. S., Haroz, M. S., Rialon, K. L., Boul, K. L., Noon, W. H., Kittrell, C., Ma, J., Hauge, R. H., Weisman, R. B., and Smalley, R. E., *SCIENCE* 297, 593 (2002).
- 177 Weisman, R. B. and Bachilo, S. M., *Nano Lett.* 3, 1235 (2003).
- 178 Wang, F., Dukovic, G., Brus, L. E., and Heinz, T. F., *SCIENCE* 308, 838 (2005).
- 179 Spataru, C. D., Ismail-beigi, S., Benedict, L. X., and Louie, S. G., *Appl. Phys. A* 78, 1129 (2004).
- 180 Spataru, C. D., Ismail-Beigi, S., Benedict, L. X., and Louie, S. G., *Phys. Rev. Lett.* 92, 077402 (2004).

181 Wang, Z., Pedrosa, H., Krauss, T., and Rothberg, T., *Phys. Rev. Lett.* 96, 047403  
(2006).

182 Zhao, H. and Mazumdar, S., *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004).

183 Deshpande, V. V., Chandra, B., Caldwell, R., Novikov, D. S., Hone, J., and  
Bockrath, M., *SCIENCE* 323 106 (2009).

184 Liu, L., Jayanthi, C. S., Guo, H., and Wu, S. Y., *Phys. Rev. B* 64, 033414 (2001);  
Liang, W., Wang, X. J., Yokojima, S., and Chen, G., *J. Am. Chem. Soc.* 122, 11129  
(2000); Liang, W., Yokojima, S., Zhou, D., and Chen, G., *J. Phys. Chem. A* 104,  
2445 (2000); Liang, W., Yokojima, S., Ng, M.-F., Chen, G., and He, G., *J. Am.*  
*Chem. Soc.* 123, 9830 (2001).

185 Rochefort, A., Salahub, D. R., and Avouris, P., *J. Phys. Chem. B* 103, 641 (1999).

186 Gao, B., Jiang, J., Wu, Z., and Luo, Y., *J. Chem. Phys.* 128, 084707 (2008).

187 Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., and Saito, R., *Carbon* 33, 883 (1995).

188 Hamada, N., Sawada, S.-i., and Oshiyama, A., *Phys. Rev. Lett.* 68, 1579 (1992);  
Saito, R., Fujita, M., Dresselhaus, G., and Dresselhaus, M. S., *Appl. Phys. Lett.* 60,  
2204 (1992).

189 Ouyang, M., Huang, J.-L., Cheung, C. L., and Lieber, C. L., *SCIENCE* 292, 702  
(2001).

190 Miyake, T. and Saito, S., *Phys. Rev. B* 72, 073404 (2005).

191 Kataura, H., Kumazawa, Y., Maniwa, Y., Umez, I., Suzuki, S., Ohtsuka, Y., and  
Achiba, Y., *Synth. Met.* 103, 2555 (1999).

192 Hod, O. and Scuseria, G. E., *ACS Nano* 2 2243 (2008).

193 Nakada, K., Fujita, M., Dresselhaus, G., and Dresselhaus, M. S., *Phys. Rev. B* 54,  
17954 (1996).





## ANEXO

**Estados excitados singletes de todos los compuestos evaluados mediante CNDOL en el epígrafe 3.4.**

**Tabla 3.a. Energías de excitaciones singletes  $\Delta E$  (eV) de todos los hidrocarburos insaturados.**

Mol.	Estado	Exp <sup>a</sup>	MPT <sup>b</sup>	CNDOL ( <i>Fort. Osc.</i> )						CE <sub>(σ=κ)</sub> (eV)
				E <sub>(CES = σ = n)</sub>			E <sub>(CES = σ = κ)</sub>			
				2SS	1CS	2CC	2SS	1CS	2CC	1CS
1	<sup>1</sup> B <sub>1u</sub> (π-π*)	7.80	7.80	8.78 <i>f</i>	8.78 <i>f</i>	8.26 <i>f</i>	8.21 <i>f</i>	8.50 <i>f</i>	8.26 <i>f</i>	4.18
		DMA vs Exp		0.98	0.98	0.46	0.41	0.69	0.46	
		DMA vs MPT		0.98	0.98	0.46	0.41	0.69	0.46	
2	<sup>1</sup> B <sub>u</sub> (π-π*)	5.96	6.18	6.56 <i>f</i>	6.42 <i>f</i>	6.23 <i>f</i>	5.86 <i>f</i>	5.76 <i>f</i>	5.42 <i>f</i>	3.56
	<sup>1</sup> A <sub>g</sub> (π-π*)		6.55	8.05 <i>p</i>	8.05 <i>p</i>	7.95 <i>p</i>	7.47 <i>p</i>	7.40 <i>p</i>	6.95 <i>p</i>	4.29
	DMA vs Exp		0.60	0.46	0.27	0.10	0.20	0.55		
	DMA vs MPT		0.94	0.87	0.73	0.62	0.64	0.58		
3	<sup>1</sup> B <sub>u</sub> (π-π*)	4.93	5.10	5.35 <i>f</i>	5.34 <i>f</i>	5.20 <i>f</i>	4.68 <i>f</i>	4.70 <i>f</i>	4.43 <i>f</i>	3.18
	<sup>1</sup> A <sub>g</sub> (π-π*)		5.09	6.96 <i>p</i>	7.05 <i>p</i>	6.95 <i>p</i>	6.29 <i>p</i>	6.39 <i>p</i>	6.03 <i>p</i>	3.57
	DMA vs Exp		0.42	0.41	0.27	0.26	0.23	0.50		
	DMA vs MPT		1.06	1.10	0.98	0.81	0.85	0.80		
4	<sup>1</sup> A <sub>g</sub> (π-π*)		4.47	6.20 <i>p</i>	6.19 <i>p</i>	6.12 <i>p</i>	5.58 <i>p</i>	5.48 <i>p</i>	5.32 <i>p</i>	3.14
	<sup>1</sup> B <sub>u</sub> (π-π*)	4.41	4.66	4.61 <i>f</i>	4.61 <i>f</i>	4.51 <i>f</i>	3.99 <i>f</i>	3.95 <i>f</i>	3.87 <i>f</i>	2.94
	DMA vs Exp		0.20	0.20	0.10	0.42	0.47	0.54		
	DMA vs MPT		0.89	0.89	0.90	0.89	0.86	0.82		
5	<sup>1</sup> B <sub>1</sub> (σ-π*)	6.45	6.76	5.34 <i>p</i>	5.36 <i>p</i>	5.56 <i>p</i>	5.31 <i>p</i>	5.34 <i>p</i>	5.68 <i>p</i>	7.99
		DMA vs Exp		1.11	1.09	0.89	1.14	1.12	0.77	
		DMA vs MPT		1.42	1.40	1.20	1.45	1.43	1.08	
6	<sup>1</sup> B <sub>2</sub> (π-π*)	5.30	5.55	5.72 <i>f</i>	5.71 <i>f</i>	5.39 <i>f</i>	5.92 <i>f</i>	4.80 <i>m</i>	4.55 <i>m</i>	4.20
	<sup>1</sup> A <sub>1</sub> (π-π*)	6.20	6.31	6.98 <i>d</i>	7.01 <i>d</i>	7.09 <i>d</i>	6.98 <i>d</i>	6.70 <i>m</i>	6.54 <i>m</i>	4.31
	DMA vs Exp		0.60	0.61	0.49	0.70	0.50	0.55		
	DMA vs MPT		0.42	0.43	0.47	0.52	0.57	0.62		
7	1 <sup>1</sup> A <sub>2</sub> (π-π*)	5.25	5.34	5.30 <i>p</i>	5.19 <i>p</i>	4.59 <i>p</i>	4.89 <i>m</i>	4.88 <i>m</i>	5.30 <i>m</i>	4.61

	$1^1B_2 (\pi-\pi^*)$	5.95	6.11	5.07 $m$	5.07 $m$	4.97 $p$	5.61 $m$	5.74 $m$	5.90 $m$	4.94
	$2^1B_2 (\pi-\pi^*)$	6.65		5.61 $m$	5.72 $f$	5.86 $p$	6.28 $m$	6.20 $m$	6.20 $m$	4.60
		DMA vs Exp		0.66	0.66	0.86	0.36	0.34	0.18	
		DMA vs MPT		0.54	0.59	0.95	0.47	0.41	0.12	
8	$1^1B_{2u} (\pi-\pi^*)$	4.90	5.08	5.73 $p$	5.73 $p$	5.73 $p$	5.49 $p$	5.36 $p$	5.50 $p$	3.88
	$1^1B_{1u} (\pi-\pi^*)$	6.20	6.54	6.20 $p$	6.60 $p$	6.60 $p$	5.73 $p$	5.73 $p$	5.73 $p$	4.17
	$1^1E_{1u} (\pi-\pi^*)$	6.94	7.13	7.66 $f$	7.59 $f$	6.90 $m$	6.77 $f$	6.52 $f$	6.23 $m$	3.97
		DMA vs Exp		0.52	0.63	0.42	0.41	0.45	0.59	
		DMA vs MPT		0.51	0.39	0.31	0.53	0.57	0.71	
9	$1^1B_{3u} (\pi-\pi^*)$	4.00	4.24	5.07 $d$	5.02 $d$	4.88 $m$	4.74 $m$	4.74 $m$	4.73 $m$	3.33
	$1^1B_{2u} (\pi-\pi^*)$	4.70	4.77	4.80 $m$	4.86 $m$	4.85 $d$	4.38 $d$	4.32 $d$	4.20 $d$	3.63
	$2^1A_g (\pi-\pi^*)$	5.52	5.87	6.53 $p$	6.52 $p$	6.10 $p$	5.76 $p$	5.69 $p$	5.06 $d$	3.89
	$1^1B_{1g} (\pi-\pi^*)$	5.22	5.99	6.53 $f$	6.43 $f$	5.48 $m$	5.89 $f$	5.74 $f$	5.47 $d$	3.72
	$2^1B_{3u} (\pi-\pi^*)$	5.89	6.06	6.67 $p$	6.72 $f$	6.46 $p$	5.99 $f$	5.86 $m$	5.56 $p$	3.57
	$2^1B_{2u} (\pi-\pi^*)$	6.14	6.33	6.93 $f$	6.75 $p$	6.72 $p$	6.60 $p$	6.58 $p$	6.35 $p$	3.83
	$2^1B_{1g} (\pi-\pi^*)$		6.47	7.49 $p$	7.48 $p$	7.31 $f$	7.06 $p$	6.89 $p$	6.55 $f$	3.83
	$3^1A_g (\pi-\pi^*)$	6.05	6.67	8.05 $p$	8.05 $p$	7.23 $p$	7.22 $p$	7.21 $p$	6.56 $p$	3.82
		DMA vs Exp		1.01	0.98	0.62	0.53	0.49	0.43	
		DMA vs MPT		0.71	0.68	0.43	0.32	0.35	0.39	
10	$1^1B_{2u} (\pi-\pi^*)$	3.38 <sup>107</sup>	3.69 <sup>22</sup>	4.03 $f$	4.03 $f$	3.85 $m$	3.41 $m$	3.35 $m$	3.22 $m$	2.92
	$1^1B_{3u} (\pi-\pi^*)$	3.57	3.89	4.26 $d$	4.26 $d$	4.31 $d$	4.15 $d$	4.15 $d$	4.10 $d$	3.31
	$2^1B_{3u} (\pi-\pi^*)$	4.86		5.80 $f$	5.75 $f$	6.01 $d$	5.26 $f$	5.14 $f$	5.32 $d$	3.38
		DMA vs Exp		0.76	0.74	0.79	0.34	0.30	0.38	
		DMA vs MPT		0.35	0.35	0.29	0.27	0.30	0.34	
11	$1^1B_{2u} (\pi-\pi^*)$	2.71 <sup>107</sup>	2.9 <sup>22</sup>	3.31 $f$	3.31 $f$	3.14 $f$	2.73 $m$	2.69 $m$	2.54 $m$	2.63
	$1^1B_{3u} (\pi-\pi^*)$	3.32	3.52	3.86 $d$	3.86 $d$	3.95 $d$	3.76 $d$	3.77 $d$	3.68 $d$	3.08
	$2^1B_{3u} (\pi-\pi^*)$	4.52		5.25 $f$	5.20 $f$	5.46 $d$	4.82 $f$	4.74 $f$	3.89 $d$	3.00
		DMA vs Exp		0.62	0.61	0.67	0.25	0.23	0.38	
		DMA vs MPT		0.37	0.38	0.34	0.21	0.23	0.26	
12	$1^1B_{2u} (\pi-\pi^*)$	2.23 <sup>107</sup>	2.35 <sup>22</sup>	2.81 $f$	2.81 $f$	2.59 $m$	2.27 $m$	2.22 $m$	2.07 $m$	2.41
	$1^1B_{3u} (\pi-\pi^*)$	3.05	3.27	3.62 $d$	3.63 $d$	3.58 $d$	3.51 $d$	3.51 $d$	3.59 $m$	2.90
	$2^1B_{3u} (\pi-\pi^*)$	4.14		4.84 $f$	4.84 $f$	3.84 $m$	4.24 $f$	4.20 $f$	4.05 $m$	2.77

		DMA vs Exp		0.62	0.62	0.40	0.20	0.18	0.26	
		DMA vs MPT		0.41	0.41	0.28	0.16	0.18	0.30	
13	$1^1B_{2u} (\pi-\pi^*)$	$1.90^{107}$	$1.95^{22}$	$2.45f$	$2.45f$	$2.26f$	$1.93m$	$1.89m$	$1.73m$	2.25
	$1^1B_{3u} (\pi-\pi^*)$	2.80	3.09	$3.41p$	$3.41p$	$3.27p$	$2.87d$	$2.82d$	$2.66d$	2.49
	$2^1B_{3u} (\pi-\pi^*)$	3.94		$4.32m$	$4.32m$	$4.25m$	$3.73f$	$3.68f$	$3.52f$	2.52
		DMA vs Exp		0.51	0.51	0.38	0.10	0.10	0.25	
		DMA vs MPT		0.41	0.41	0.25	0.12	0.17	0.33	
14	$1^1B_{2u} (\pi-\pi^*)$	$1.50^{124}$	$1.66^{92}$	$2.17f$	$2.17m$	$1.99f$	$1.66m$	$1.62m$	$1.45m$	2.11
	$1^1B_{3u} (\pi-\pi^*)$	2.40	2.97	$3.33m$	$3.38m$	$3.42f$	$3.20d$	$3.21d$	$3.08d$	2.61
	$2^1B_{3u} (\pi-\pi^*)$	3.30	$3.36^{124}$	$3.87m$	$3.87m$	$3.76m$	$3.29m$	$3.25m$	$3.23f$	2.32
		DMA vs Exp		0.72	0.74	0.74	0.32	0.32	0.32	
		DMA vs MPT		0.46	0.48	0.39	0.12	0.14	0.16	
15	$1^1B_{2u} (\pi-\pi^*)$	$1.58^{107}$	$1.43^{22}$	$1.96f$	$1.96f$	$1.76f$	$1.46m$	$1.42m$	$1.25m$	2.00
	$1^1B_{3u} (\pi-\pi^*)$		2.87	$2.98p$	$2.98m$	$3.03p$	$2.94m$	$2.90m$	$2.72m$	2.15
		DMA vs Exp		0.38	0.38	0.21	0.12	0.16	0.33	
		DMA vs MPT		0.32	0.32	0.26	0.05	0.02	0.16	
16	$B_u (\pi-\pi^*)$	$4.19^{125}$	$4.18^{118}$	$4.62f$	$4.62f$	$4.56f$	$4.03f$	$4.05f$	$3.97f$	3.20
	$B_u (\pi-\pi^*)$	5.41		$5.28d$	$5.28d$	$5.29d$	$5.23d$	$5.22d$	$5.45f$	3.09
	$B_u (\pi-\pi^*)$	6.15		$6.78f$	$6.77f$	$5.90f$	$6.07f$	$5.98f$	$6.04f$	3.15
		DMA vs Exp		0.40	0.39	0.25	0.14	0.17	0.12	
		DMA vs MPT		0.44	0.44	0.38	0.15	0.13	0.21	
17	$1^1B_1 (\pi-\pi^*)$	$1.76^{40}$	$1.83^{11}_8$	$2.87d$	$2.87d$	$2.85d$	$2.76d$	$2.76d$	$2.73d$	3.93
	$1^1A_1 (\pi-\pi^*)$	3.51		$4.03m$	$4.03m$	$4.00m$	$3.45d$	$3.43d$	$3.38d$	3.04
	$1^1A_1 (\pi-\pi^*)$	4.43		$5.21f$	$5.11f$	$4.88m$	$4.73m$	$4.67m$	$4.42f$	3.52
		DMA vs Exp		0.80	0.77	0.68	0.45	0.44	0.37	
		DMA vs MPT		1.04	1.04	1.02	0.93	0.93	0.90	
18	$1^1B_2 (\pi-\pi^*)$	$2.91^{112}$	$2.53^{112}$	$3.41m$	$3.39m$	$3.34d$	$3.03d$	$3.02d$	$2.95d$	3.92
	$1^1A_1 (\pi-\pi^*)$	4.43	4.28	$4.87f$	$4.87f$	$4.71f$	$4.33f$	$4.26f$	$4.09f$	3.08
	$1^1A_1 (\pi-\pi^*)$	5.85	5.64	$6.88f$	$6.89f$	$6.81m$	$6.47m$	$6.36m$	$6.11d$	4.01
		DMA vs Exp		0.66	0.65	0.56	0.28	0.27	0.21	
		DMA vs MPT		0.91	0.90	0.80	0.46	0.41	0.36	
19	$1^1B_{2u} (\pi-\pi^*)$	$1.91^{112}$	$1.92^{11}_2$	$1.80p$	$1.80p$	$1.88p$	$1.76p$	$1.76p$	$1.76p$	2.16

	$^1B_{1u} (\pi-\pi^*)$	2.77	2.22	2.28 $p$	2.28 $p$	2.31 $p$	1.87 $p$	1.84 $p$	1.85 $p$	2.01
	$^1E_{1u} (\pi-\pi^*)$	3.36	3.44	4.20 $f$	4.20 $f$	4.10 $f$	3.75 $f$	3.67 $f$	3.47 $f$	2.12
	$^1E_{1u} (\pi-\pi^*)$	3.36	3.44	4.20 $f$	4.20 $f$	4.21 $f$	3.75 $f$	3.67 $f$	3.47 $f$	2.09
		DMA vs Exp		0.57	0.57	0.52	0.46	0.43	0.32	
		DMA vs MPT		0.43	0.43	0.39	0.28	0.25	0.15	

<sup>a</sup> Los datos experimentales se toman de las referencias señaladas para cada molécula. <sup>b</sup> Mejor Predicción Teórica (MPT) para las energías de excitación vertical, Ref. <sup>15</sup> para todos los casos, excepto aquellos que se señalan. CNDOL utiliza los CES que brindan la mejor predicción ( $CES = \sigma = \kappa$ ) y las CES correspondientes al número de OA  $n$  ( $CES = \sigma = n$ ). Los valores de desviación media absoluta (DMA) respecto al valor experimental (DMA vs Exp.) y teórico (DMA vs MPT) se presentan (líneas en gris) debajo de las columnas correspondientes a cada compuesto examinado. La fortaleza del oscilador ( $f_{osc}$ ) se representa de manera cualitativa con la letra inicial; ‘d’ (débiles,  $f < 10^{-2}$ ), ‘m’ (media,  $10^{-1} < f \leq 10^{-2}$ ), ‘f’ (fuerte,  $f \geq 10^{-1}$ ) y ‘p’ para transiciones prohibidas ( $f = 0$ ). CE (eV) energía correspondiente a la

**Tabla 3.b.** Energías de excitaciones singletes  $\Delta E$  (eV) de todos los heterociclos aromáticos.

Mol.	Estado	Exp <sup>a</sup>	MPT <sup>b</sup>	CNDOL ( <i>Fort. Osc.</i> )						CE <sub>(σ = κ)</sub> (eV)
				E <sub>(CES = σ = n)</sub>			E <sub>(CES = σ = κ)</sub>			
				2SS	1CS	2CC	2SS	1CS	2CC	1CS
20	1 <sup>1</sup> B <sub>2</sub> (π-π*)	6.06	6.32		5.64 <sup>f</sup>			5.64 <sup>f</sup>		4.27
	2 <sup>1</sup> A <sub>1</sub> (π-π*)	6.47	6.57		6.39 <sup>p</sup>			6.39 <sup>p</sup>		4.32
	DMA vs Exp			0.25			0.25			
	DMA vs MPT			0.43			0.43			
21	2 <sup>1</sup> A <sub>1</sub> (π-π*)	6.00	6.37	5.82 <sup>f</sup>	5.88 <sup>f</sup>	5.58 <sup>f</sup>	4.94 <sup>m</sup>	4.92 <sup>m</sup>	4.70 <sup>m</sup>	4.30
	1 <sup>1</sup> B <sub>2</sub> (π-π*)		6.57	6.19 <sup>d</sup>	6.12 <sup>d</sup>	6.42 <sup>m</sup>	6.58 <sup>f</sup>	6.40 <sup>m</sup>	6.62 <sup>d</sup>	4.48
	DMA vs Exp		0.18	0.12	0.43	1.07	1.08	1.30		
	DMA vs MPT		0.46	0.47	0.47	0.72	0.81	0.86		
22	1 <sup>1</sup> A'' (n-π*)		6.81		4.15 <sup>p</sup>	4.37 <sup>p</sup>		4.00 <sup>p</sup>	5.48 <sup>p</sup>	7.08
	2 <sup>1</sup> A' (π-π*)	6.00	6.19		5.79 <sup>f</sup>	5.29 <sup>m</sup>		4.72 <sup>m</sup>	4.77 <sup>d</sup>	4.51
	3 <sup>1</sup> A' (π-π*)	6.50	6.93		7.53 <sup>f</sup>	7.25 <sup>d</sup>		6.62 <sup>m</sup>	6.67 <sup>d</sup>	4.93
	DMA vs Exp			0.62	0.73		0.70	0.70		

		DMA vs MPT			1.22	1.22		1.53	1.00	
23	$1^1B_2 (\pi-\pi^*)$	4.99	4.85	5.61 <i>d</i>	5.64 <i>d</i>	5.33 <i>m</i>	5.44 <i>p</i>	5.34 <i>p</i>	5.01 <i>m</i>	3.90
	$1^1B_1 (n-\pi^*)$	4.59	4.59	4.78 <i>p</i>	4.90 <i>p</i>	4.08 <i>p</i>	4.44 <i>p</i>	4.60 <i>p</i>	3.86 <i>p</i>	5.87
	$1^1A_2 (n-\pi^*)$	5.43	5.11	5.24 <i>p</i>	5.29 <i>p</i>	5.29 <i>p</i>	5.14 <i>p</i>	5.16 <i>p</i>	5.00 <i>p</i>	5.65
	$2^1A_1 (\pi-\pi^*)$	6.38	6.26	6.43 <i>d</i>	6.51 <i>d</i>	6.46 <i>d</i>	5.58 <i>d</i>	5.62 <i>d</i>	5.61 <i>d</i>	4.34
		DMA vs Exp		0.26	0.31	0.27	0.42	0.35	0.49	
		DMA vs MPT		0.31	0.38	0.34	0.36	0.30	0.41	
24	$1^1B_{3u} (n-\pi^*)$	3.80	3.95	3.91 <i>p</i>	4.09 <i>p</i>	4.83 <i>p</i>	3.78 <i>p</i>	3.92 <i>p</i>	4.49 <i>p</i>	6.92
	$1^1A_u (n-\pi^*)$	4.20	4.81	4.25 <i>p</i>	4.11 <i>p</i>	5.20 <i>p</i>	4.16 <i>p</i>	3.94 <i>p</i>	4.99 <i>p</i>	5.86
	$1^1B_{2u} (\pi-\pi^*)$		4.64	5.36 <i>m</i>	5.47 <i>d</i>	4.17 <i>f</i>	5.28 <i>m</i>	5.15 <i>p</i>	3.79 <i>m</i>	3.90
	$1^1B_{2g} (\pi-\pi^*)$		5.56	6.50 <i>d</i>	6.49 <i>d</i>	6.16 <i>d</i>	5.30 <i>d</i>	5.41 <i>d</i>	5.32 <i>d</i>	4.52
	$1^1B_{1g} (n-\pi^*)$		6.60	5.69 <i>p</i>	5.56 <i>p</i>	5.71 <i>p</i>	5.56 <i>p</i>	5.47 <i>p</i>	5.46 <i>p</i>	5.69
	$1^1B_{1u} (\pi-\pi^*)$		6.58	7.58 <i>f</i>	7.36 <i>f</i>	6.59 <i>d</i>	6.58 <i>f</i>	6.23 <i>m</i>	5.66 <i>d</i>	4.12
		DMA vs Exp		0.08	0.19	1.01	0.03	0.19	0.74	
		DMA vs MPT		0.70	0.74	0.54	0.46	0.51	0.65	
25	$1^1B_1 (n-\pi^*)$	4.16 <sup>112</sup>	4.55	4.57 <i>p</i>	4.77 <i>p</i>	5.29 <i>p</i>	4.47 <i>p</i>	4.63 <i>p</i>	4.97 <i>p</i>	5.94
	$1^1A_2 (n-\pi^*)$	5.08	4.91	5.32 <i>p</i>	5.52 <i>p</i>	5.45 <i>p</i>	5.29 <i>p</i>	5.44 <i>p</i>	5.13 <i>p</i>	6.13
	$1^1B_2 (\pi-\pi^*)$		5.44	5.59 <i>d</i>	5.59 <i>d</i>	5.75 <i>m</i>	5.41 <i>p</i>	5.26 <i>p</i>	5.38 <i>d</i>	4.15
	$2^1A_1 (\pi-\pi^*)$		6.95	6.44 <i>d</i>	6.51 <i>d</i>	6.87 <i>m</i>	6.64 <i>f</i>	6.19 <i>m</i>	6.63 <i>m</i>	4.67
		DMA vs Exp		0.46	0.56	0.56	0.32	0.32	0.32	
		DMA vs MPT		0.27	0.36	0.42	0.20	0.39	0.29	
26	$1^1B_1 (n-\pi^*)$	3.65 <sup>112</sup>	3.78	4.36 <i>p</i>	4.25 <i>p</i>	2.94 <i>p</i>	4.07 <i>p</i>	3.94 <i>p</i>	3.51 <i>p</i>	6.14
	$1^1A_2 (n-\pi^*)$		4.31	4.77 <i>p</i>	4.78 <i>p</i>	3.77 <i>p</i>	4.68 <i>p</i>	4.64 <i>p</i>	4.91 <i>p</i>	5.90
	$2^1A_1 (\pi-\pi^*)$	5.04	5.18	5.50 <i>d</i>	5.50 <i>d</i>	5.14 <i>m</i>	5.18 <i>d</i>	4.94 <i>d</i>	4.53 <i>m</i>	4.16
	$2^1A_2 (n-\pi^*)$		5.77	5.99 <i>p</i>	6.04 <i>p</i>	6.07 <i>p</i>	5.94 <i>p</i>	5.95 <i>p</i>	5.89 <i>d</i>	6.27
		DMA vs Exp		0.58	0.53	0.41	0.28	0.20	0.32	
		DMA vs MPT		0.39	0.38	0.43	0.21	0.23	0.41	
27	$1^1A''_1 (n-\pi^*)$		4.60	3.47 <i>p</i>	3.66 <i>p</i>		3.42 <i>p</i>	3.32 <i>p</i>		6.37
	$1^1A''_2 (n-\pi^*)$	4.59	4.66	4.16 <i>p</i>	4.06 <i>p</i>		3.85 <i>p</i>	3.74 <i>p</i>		6.26

	$1^1E'' (n-\pi^*)$		4.71	4.99 $p$	5.22 $p$		4.98 $p$	5.19 $p$		6.33
	$1^1A'_2 (\pi-\pi^*)$	5.70	5.79	5.64 $p$	5.59 $p$		5.28 $p$	5.10 $p$		4.16
		DMA vs Exp		0.25	0.32		0.58	0.73		
		DMA vs MPT		0.52	0.56		0.69	0.85		
28	$1^1B_{3u} (n-\pi^*)$	2.30	2.29	1.89 $p$	2.10 $p$	2.93 $p$	2.76 $p$	2.84 $p$	2.59 $p$	6.54
	$1^1A_u (n-\pi^*)$		3.51	3.30 $p$	3.80 $p$	4.02 $p$	3.74 $p$	3.64 $p$	3.84 $p$	6.50
	$1^1B_{1g} (n-\pi^*)$		4.73	4.90 $p$	4.82 $p$	4.27 $p$	4.72 $p$	4.70 $p$	4.07 $p$	6.10
	$1^1B_{2u} (\pi-\pi^*)$	4.92	4.93	5.14 $d$	5.21 $d$	4.08 $f$	5.02 $m$	5.10 $d$	3.39 $m$	4.27
		DMA vs Exp		0.31	0.24	0.73	0.28	0.36	0.91	
		DMA vs MPT		0.25	0.24	0.62	0.20	0.22	0.71	
29	$1^1B_2 (\pi-\pi^*)$	5.19 <sup>126</sup>	5.7 <sup>114</sup>	5.63 $f$	5.67 $f$	5.78 $f$	4.92 $m$	4.80 $m$	4.86 $m$	3.99
	$1^1B_1 (\pi-\sigma^*)$		5.8	6.89 $p$	5.86 $p$	5.45 $p$	6.78 $p$	5.89 $p$	5.26 $p$	6.23
	$1^1A_1 (\pi-\pi^*)$	5.83	5.97	6.37 $m$	6.69 $d$	6.47 $m$	6.06 $d$	6.45 $d$	6.18 $d$	4.29
		DMA vs Exp		0.49	0.67	0.61	0.25	0.50	0.34	
		DMA vs MPT		0.52	0.27	0.31	0.62	0.49	0.53	
30	$1^1B (\pi-\pi^*)$	4.12 <sup>114</sup>	3.98 <sup>114</sup>	4.31 $f$	4.28 $f$	4.32 $f$	3.69 $f$	3.63 $f$	3.69 $f$	3.43
	$1^1A (\pi-\pi^*)$		4.88	4.90 $p$	4.79 $p$	4.80 $p$	4.48 $p$	4.46 $p$	4.50 $p$	3.85
	$1^1A (\pi-\pi^*)$		4.91	5.33 $p$	5.31 $p$	5.52 $p$	4.77 $d$	4.68 $d$	4.69 $p$	4.05
	$1^1B (\pi-\pi^*)$	4.98	5.06	5.61 $d$	5.74 $d$	5.66 $d$	5.19 $p$	5.25 $p$	5.30 $p$	4.31
		DMA vs Exp		0.41	0.46	0.44	0.32	0.38	0.38	
		DMA vs MPT		0.33	0.37	0.41	0.24	0.30	0.28	
31	$1^1B_{3u} (\pi-\pi^*)$ (Q <sub>x</sub> )	2.16 <sup>112</sup>	2.15 <sup>85</sup>	2.00 $p$	2.01 $p$	1.83 $f$	1.85 $p$	1.83 $p$	1.50 $f$	2.37
	$1^1B_{2u} (\pi-\pi^*)$ (Q <sub>y</sub> )	2.56	2.55	2.29 $d$	2.28 $d$	2.08 $f$	1.92 $d$	1.90 $d$	1.73 $f$	2.24
	$B_{1u} (\pi-\pi^*)$ (B <sub>x</sub> )	3.33	3.31	3.61 $f$	3.61 $f$	3.82 $f$	3.22 $f$	3.13 $f$	3.41 $f$	2.53
	$B_{2u} (\pi-\pi^*)$ (B <sub>y</sub> )	3.33	3.45	4.02 $f$	3.98 $f$	3.96 $f$	3.51 $f$	3.41 $f$	3.60 $f$	2.28
		DMA vs Exp		0.35	0.34	0.48	0.31	0.32	0.46	
		DMA vs MPT		0.32	0.31	0.45	0.27	0.30	0.43	

<sup>a</sup> Los datos experimentales se toman de las referencias señaladas para cada molécula. <sup>b</sup> Mejor Predicción Teórica (MPT) para las energías de excitación vertical, Ref. <sup>15</sup> para todos los casos, excepto aquellos que se señalan. CNDOL utiliza los CES que brindan la mejor predicción ( $CES = \sigma = \kappa$ ) y las CES correspondientes al número de OA  $n$  ( $CES = \sigma = n$ ). Los valores de desviación media absoluta (DMA) respecto al valor experimental (DMA vs Exp.) y teórico (DMA vs MPT) se presentan (líneas en gris) debajo de las columnas correspondientes a cada compuesto examinado. La fortaleza del oscilador ( $f. osc.$ ) se representa de manera cualitativa con la letra inicial; ‘d’ (débiles,  $f < 10^{-2}$ ), ‘m’ (media,  $10^{-1} < f \leq 10^{-2}$ ), ‘f’ (fuerte,  $f \geq 10^{-1}$ ) y ‘p’ para transiciones prohibidas ( $f = 0$ ). CE (eV) energía correspondiente a la contribución de Coulomb e Intercambio a la excitación.

**Tabla 3.c.** Energías de excitaciones singletes  $\Delta E$  (eV) de todos los aldehídos, cetonas y amidas.

Mol.	Estado	Exp <sup>a</sup>	MPT <sup>b</sup>	CNDOL ( <i>Fort. Osc.</i> )						CE <sub>(σ = κ)</sub> (eV)
				E <sub>(CES = σ = n)</sub>			E <sub>(CES = σ = k)</sub>			
				2SS	1CS	2CC	2SS	1CS	2CC	2CC
32	1 <sup>1</sup> A <sub>2</sub> (n-π*)	3.79	3.88	2.33 <i>p</i>	2.48 <i>p</i>	3.95 <i>p</i>	2.33 <i>p</i>	2.48 <i>p</i>	3.95 <i>p</i>	8.28
		DMA vs Exp		1.46	1.31	0.16	1.46	1.31	0.16	
		DMA vs MPT		1.55	1.40	0.07	1.55	1.40	0.07	
33	1 <sup>1</sup> A'' (n-π*)	3.76 <sup>127</sup>	3.63	2.23 <i>p</i>	2.41 <i>p</i>	3.75 <i>p</i>	2.22 <i>p</i>	2.35 <i>p</i>	3.69 <i>p</i>	6.20
	1 <sup>1</sup> A' (π-π*)	6.42	6.1	6.74 <i>f</i>	6.71 <i>f</i>	6.63 <i>f</i>	5.70 <i>f</i>	5.59 <i>f</i>	5.91 <i>f</i>	4.08
	DMA vs Exp		0.93	0.82	0.11	1.13	1.12	0.29		
	DMA vs MPT		1.02	0.92	0.32	0.91	0.90	0.13		
34	1 <sup>1</sup> A'' (n-π*)	3.34 <sup>128</sup>	3.71 <sup>128</sup>	2.32 <i>p</i>	2.50 <i>p</i>	3.79 <i>p</i>	2.23 <i>p</i>	2.35 <i>p</i>	3.68 <i>p</i>	5.23
	2 <sup>1</sup> A' (π-π*)	4.51	4.33	4.99 <i>f</i>	5.46 <i>f</i>	5.52 <i>d</i>	4.96 <i>f</i>	4.91 <i>m</i>	5.10 <i>d</i>	3.84
	3 <sup>1</sup> A' (π-π*)	5.34	4.89	5.46 <i>d</i>	5.82 <i>d</i>	5.81 <i>d</i>	5.43 <i>d</i>	5.43 <i>d</i>	5.36 <i>d</i>	3.85
	4 <sup>1</sup> A' (π-π*)		5.98	5.81 <i>f</i>	7.00 <i>f</i>	6.51 <i>d</i>	6.07 <i>f</i>	5.97 <i>f</i>	5.75 <i>d</i>	4.12
	5 <sup>1</sup> A' (π-π*)	6.36	6.23	6.96	7.15 <i>f</i>	6.53 <i>f</i>	6.35 <i>f</i>	6.22 <i>f</i>	6.46 <i>f</i>	4.24
	DMA vs Exp		0.55	0.77	0.52	0.42	0.41	0.26		
	DMA vs MPT		0.70	1.05	0.60	0.57	0.50	0.35		
35	1 <sup>1</sup> A <sub>2</sub> (n-π*)	4.38	4.4	2.82 <i>p</i>	2.98 <i>p</i>	4.42 <i>p</i>	2.82 <i>p</i>	2.97 <i>p</i>	4.40 <i>p</i>	6.85

		DMA vs Exp		1.56	1.41	0.04	1.56	1.41	0.02	
		DMA vs MPT		1.58	1.43	0.02	1.58	1.43	0.00	
36	$1^1A_u (n-\pi^*)$	2.70	2.8	1.47 $p$	1.53 $p$	2.11 $p$	1.32 $p$	1.39 $p$	2.03 $p$	5.17
	$1^1B_{1g} (n-\pi^*)$	2.71	2.78	1.92 $p$	1.99 $p$	3.06 $p$	1.87 $p$	1.94 $p$	2.87 $p$	5.32
	$1^1B_{3g} (\pi-\pi^*)$	4.40	4.25	4.98 $p$	4.91 $p$	4.14 $p$	4.65 $p$	4.55 $p$	3.81 $p$	4.50
	$1^1B_{1u} (\pi-\pi^*)$	5.40	5.29	5.13 $f$	5.21 $f$	5.46 $f$	4.44 $f$	4.28 $f$	4.80 $f$	3.39
		DMA vs Exp		0.72	0.65	0.32	0.86	0.84	0.51	
		DMA vs MPT		0.77	0.70	0.31	0.91	0.89	0.45	
37	$B_1 (n-\pi^*)$	2.11 <sup>112</sup>	1.81 <sup>112</sup>	1.16 $p$	1.19 $p$	1.65 $p$	1.00 $p$	1.03 $p$	1.53 $p$	5.40
	$B_2 (\pi-\pi^*)$	3.37	3.08	4.01 $f$	3.92 $m$	3.48 $d$	3.59 $f$	3.44 $m$	3.16 $d$	4.04
		DMA vs Exp		0.79	0.74	0.28	0.67	0.57	0.40	
		DMA vs MPT		0.79	0.73	0.28	0.66	0.57	0.18	
38	$1^1A'' (n-\pi^*)$	5.50 <sup>129f</sup>	5.63	3.05 $p$	3.30 $p$	5.65 $p$	3.05 $p$	3.28 $p$	5.65 $p$	7.56
		DMA vs Exp		2.45	2.20	0.15	2.45	2.22	0.15	
		DMA vs MPT		2.58	2.33	0.02	2.58	2.35	0.01	
39	$1^1A'' (n-\pi^*)$	5.44 <sup>129g</sup>	5.8	3.26 $p$	3.52 $p$	5.76 $p$	3.25 $p$	3.47 $p$	5.74 $p$	6.90
		DMA vs Exp		2.18	1.92	0.32	2.19	1.97	0.30	
		DMA vs MPT		2.54	2.28	0.04	2.55	2.33	0.06	
40	$1^1A'' (n-\pi^*)$	5.44 <sup>129g</sup>	5.72	3.24 $p$	3.46 $p$	5.76 $p$	3.22 $p$	3.44 $p$	5.74 $p$	6.58
		DMA vs Exp		2.20	1.98	0.32	2.22	2.00	0.30	
		DMA vs MPT		2.48	2.26	0.04	2.50	2.28	0.02	

<sup>a</sup> Los datos experimentales se toman de las referencias señaladas para cada molécula. <sup>b</sup> Mejor Predicción Teórica (MPT) para las energías de excitación vertical, Ref. <sup>15</sup> para todos los casos, excepto aquellos que se señalan. <sup>f</sup> Energía experimental obtenida en solvente no polar según ref. <sup>129</sup>. <sup>g</sup> Energía experimental obtenida en dioxano, según ref. <sup>129</sup>. CNDOL utiliza los CES que brindan la mejor predicción ( $CES = \sigma = \kappa$ ) y las CES correspondientes al número de OA  $n$  ( $CES = \sigma = n$ ). Los valores de desviación media absoluta (DMA) respecto al valor experimental (DMA vs Exp.) y teórico (DMA vs MPT) se presentan (líneas en gris) debajo de las columnas correspondientes a cada compuesto examinado. La fortaleza del oscilador ( $f. osc.$ ) se representa de manera cualitativa con la letra inicial; 'd' (débiles,  $f < 10^{-2}$ ), 'm' (media,  $10^{-1} < f \leq 10^{-2}$ ), 'f' (fuerte,  $f \geq 10^{-1}$ ) y 'p' para transiciones prohibidas



( $f = 0$ ). CE (eV) energía correspondiente a la contribución de Coulomb e Intercambio a la excitación.

**Tabla 3.d.** Energías de excitaciones singletes  $\Delta E$  (eV) de todos los compuestos nitro, nitroso, azo y cationes.

Mol.	Estado	Exp <sup>a</sup>	MPT <sup>b</sup>	CNDOL ( <i>Fort. Osc.</i> )						CE <sub>(σ = κ)</sub> (eV)
				E <sub>(CES = σ = n)</sub>			E <sub>(CES = σ = κ)</sub>			
				2SS	1CS	2CC	2SS	1CS	2CC	1CS
41	A' (n-π*)	4.59	4.06 <sup>112</sup>			4.06 <i>p</i>			4.03 <i>p</i>	8.25 <sup>c</sup>
	A' (π-π*)	5.90	6.83			5.79 <i>m</i>			5.16 <i>d</i>	5.38 <sup>c</sup>
	DMA vs Exp				0.32			0.65		
	DMA vs MPT				0.52			0.85		
42	A' (n-π*)	1.65 <sup>112</sup>	1.5 <sup>112</sup>	0.96 <i>p</i>	1.11 <i>p</i>	1.28 <i>p</i>	0.86 <i>p</i>	0.96 <i>p</i>	1.00 <i>p</i>	5.80
	A' (π-π*)	4.05	3.92	5.37 <i>d</i>	5.45 <i>d</i>	4.79 <i>f</i>	4.77 <i>f</i>	4.58 <i>f</i>	4.26 <i>f</i>	3.84
	A' (π-π*)	4.39	4.47	5.60 <i>d</i>	5.74 <i>f</i>	4.99 <i>m</i>	5.32 <i>d</i>	5.42 <i>d</i>	4.85 <i>d</i>	3.86
	DMA vs Exp		1.07	1.10	0.57	0.81	0.75	0.44		
	DMA vs MPT		1.04	1.06	0.54	0.78	0.72	0.41		
43	B <sub>g</sub> (n-π*)	3.58 <sup>112</sup>	3.48 <sup>112</sup>	4.46 <i>p</i>	4.93 <i>p</i>	4.07 <i>p</i>	4.36 <i>p</i>	4.55 <i>p</i>	4.02 <i>p</i>	7.75
	B <sub>u</sub> (π-π*)	6.32	6.21	6.34 <i>f</i>	6.34 <i>f</i>	6.18 <i>f</i>	5.11 <i>f</i>	4.81 <i>f</i>	4.63 <i>f</i>	4.66
	DMA vs Exp		0.45	0.68	0.32	0.99	1.24	1.07		
	DMA vs MPT		0.56	0.79	0.31	0.99	1.24	1.06		
44	B <sub>g</sub> (n-π*)	2.76 <sup>112</sup>	2.57 <sup>112</sup>	3.68 <i>p</i>	4.93 <i>p</i>	3.07 <i>p</i>	3.32 <i>p</i>	3.38 <i>p</i>	2.66 <i>p</i>	4.40
	B <sub>u</sub> (π-π*)	3.92	3.67	4.55 <i>f</i>	6.34 <i>f</i>	3.66 <i>f</i>	3.84 <i>f</i>	3.78 <i>f</i>	3.04 <i>f</i>	3.45
	B <sub>u</sub> (π-π*)	5.41	5.34	5.59 <i>m</i>	8.30 <i>m</i>	4.85 <i>d</i>	5.59 <i>m</i>	5.50 <i>d</i>	5.52 <i>d</i>	3.28
	DMA vs Exp		0.58	2.46	0.38	0.27	0.28	0.36		
	DMA vs MPT		0.75	2.66	0.33	0.39	0.36	0.30		
45	B <sub>2</sub> (π-π*)	3.02 <sup>112</sup>	3.73 <sup>112</sup>	3.38 <i>f</i>	3.35 <i>f</i>	3.63 <i>f</i>	3.00 <i>f</i>	2.92 <i>f</i>	3.33 <i>f</i>	2.83
	DMA vs Exp		0.36	0.33	0.61	0.02	0.10	0.31		

		DMA vs MPT		0.35	0.39	0.10	0.73	0.81	0.40	
46	B ( $\pi$ - $\pi^*$ )	2.80 <sup>112</sup>	3.33 <sup>112</sup>	2.96 <i>d</i>	3.11 <i>d</i>	3.84 <i>f</i>	2.82 <i>d</i>	2.90 <i>d</i>	3.54 <i>f</i>	3.76
		DMA vs Exp		0.16	0.31	1.04	0.02	0.10	0.74	
		DMA vs MPT		0.37	0.22	0.51	0.52	0.43	0.21	

<sup>a</sup> Los datos experimentales se toman de las referencias señaladas para cada molécula. <sup>b</sup> Mejor Predicción Teórica (MPT) para las energías de excitación vertical, Ref. <sup>15</sup> para todos los casos, excepto aquellos que se señalan. <sup>c</sup> Energías CE correspondientes a CNDOL/2CC. CNDOL utiliza los CES que brindan la mejor predicción ( $CES = \sigma = \kappa$ ) y las CES correspondientes al número de OA  $n$  ( $CES = \sigma = n$ ). Los valores de desviación media absoluta (DMA) respecto al valor experimental (DMA vs Exp.) y teórico (DMA vs MPT) se presentan (líneas en gris) debajo de las columnas correspondientes a cada compuesto examinado. La fortaleza del oscilador ( $f_{osc.}$ ) se representa de manera cualitativa con la letra inicial; 'd' (débiles,  $f < 10^{-2}$ ), 'm' (media,  $10^{-1} < f \leq 10^{-2}$ ), 'f' (fuerte,  $f \geq 10^{-1}$ ) y 'p' para transiciones prohibidas ( $f = 0$ ). CE (eV) energía correspondiente a la contribución de Coulomb e Intercambio a la excitación.

**Tabla 3.e.** Energías de excitaciones singletes  $\Delta E$  (eV) de todos las bases nitrogenadas.

Mol.	Estado	Exp <sup>a</sup>	MPT <sup>b</sup>	CNDOL ( <i>Fort. Osc.</i> )						CE <sub>(σ = κ)</sub> (eV)
				E <sub>(CES = σ = n)</sub>			E <sub>(CES = σ = k)</sub>			
				2SS	1CS	2CC	2SS	1CS	2CC	1CS
47	2 <sup>1</sup> A' (π-π*)	4.60 <sup>130</sup>	4.66	4.66 <i>f</i>	4.45 <i>m</i>		4.20 <i>m</i>	3.98 <i>m</i>		4.07
	1 <sup>1</sup> A" (n-π*)	5.00	4.87	5.07 <i>p</i>	5.00 <i>p</i>		4.85 <i>p</i>	4.76 <i>p</i>		5.37
	2 <sup>1</sup> A" (n-π*)	5.30	5.26	5.58 <i>p</i>	5.50 <i>p</i>		5.23 <i>p</i>	5.15 <i>p</i>		5.77
	3 <sup>1</sup> A' (π-π*)	5.60	5.62	6.11 <i>d</i>	5.95 <i>d</i>		5.66 <i>f</i>	5.32 <i>f</i>		4.07
	DMA vs Exp		0.23	0.18		0.17	0.32			
	DMA vs MPT		0.25	0.23		0.14	0.30			
48	1 <sup>1</sup> A" (n-π*)	4.65 <sup>130</sup>	4.82	4.82 <i>p</i>	4.61 <i>p</i>		4.45 <i>p</i>	4.25 <i>p</i>		5.15
	2 <sup>1</sup> A' (π-π*)	5.05	5.2	5.29 <i>f</i>	5.10 <i>f</i>		4.57 <i>f</i>	4.38 <i>f</i>		3.72
	3 <sup>1</sup> A' (π-π*)	6.45	6.27	6.55 <i>f</i>	5.97 <i>m</i>		5.70 <i>m</i>	5.92 <i>d</i>		4.24

	2 <sup>1</sup> A" (n-π*)	5.90	6.16	5.83 <sub>p</sub>	6.13 <sub>p</sub>		5.80 <sub>p</sub>	5.77 <sub>p</sub>		5.22
		DMA vs Exp		0.14	0.13		0.38	0.43		
		DMA vs MPT		0.17	0.09		0.48	0.53		
49	1 <sup>1</sup> A" (n-π*)	4.75 <sup>130</sup>	4.8	4.95 <sub>p</sub>	4.83 <sub>p</sub>		4.57 <sub>p</sub>	4.35 <sub>p</sub>		5.09
	2 <sup>1</sup> A' (π-π*)	5.10	5.35	5.59 <sub>f</sub>	5.29 <sub>f</sub>		4.98 <sub>f</sub>	4.66 <sub>f</sub>		3.93
	3 <sup>1</sup> A' (π-π*)	6.00	6.26	6.46 <sub>f</sub>	6.08 <sub>m</sub>		5.71 <sub>m</sub>	5.26 <sub>d</sub>		4.31
	2 <sup>1</sup> A" (n-π*)	6.30	6.1	5.88 <sub>p</sub>	5.38 <sub>p</sub>		6.12 <sub>p</sub>	5.49 <sub>p</sub>		5.68
		DMA vs Exp		0.40	0.32		0.19	0.60		
		DMA vs MPT		0.21	0.25		0.29	0.69		
50	1 <sup>1</sup> A" (n-π*)	4.59 <sup>130</sup>	5.12	4.77 <sub>p</sub>	4.65 <sub>p</sub>		4.32 <sub>p</sub>	3.89 <sub>p</sub>		5.27
	2 <sup>1</sup> A' (π-π*)	4.85	5.25	4.81 <sub>p</sub>	4.81 <sub>d</sub>		4.32 <sub>f</sub>	4.23 <sub>f</sub>		3.69
	3 <sup>1</sup> A' (π-π*)	5.38	5.25	5.04 <sub>f</sub>	4.95 <sub>f</sub>		5.15 <sub>d</sub>	5.01 <sub>d</sub>		4.02
	2 <sup>1</sup> A" (n-π*)	5.90	5.75	5.72 <sub>p</sub>	5.81 <sub>p</sub>		5.57 <sub>p</sub>	5.35 <sub>p</sub>		5.24
		DMA vs Exp		0.19	0.23		0.34	0.56		
		DMA vs MPT		0.31	0.42		0.50	0.72		

<sup>a</sup> Los datos experimentales se toman de las referencias señaladas para cada molécula. <sup>b</sup> Mejor

Predicción Teórica (MPT) para las energías de excitación vertical, Ref. <sup>15</sup> para todos los casos, excepto aquellos que se señalan. CNDOL utiliza los CES que brindan la mejor predicción ( $CES = \sigma = \kappa$ ) y las CES correspondientes al número de OA  $n$  ( $CES = \sigma = n$ ). Los valores de desviación media absoluta (DMA) respecto al valor experimental (DMA vs Exp.) y teórico (DMA vs MPT) se presentan (líneas en gris) debajo de las columnas correspondientes a cada compuesto examinado. La fortaleza del oscilador ( $f_{osc.}$ ) se representa de manera cualitativa con la letra inicial; 'd' (débiles,  $f < 10^{-2}$ ), 'm' (media,  $10^{-1} < f \leq 10^{-2}$ ), 'f' (fuerte,  $f \geq 10^{-1}$ ) y 'p' para transiciones prohibidas ( $f = 0$ ). CE (eV) energía correspondiente a la contribución de Coulomb e Intercambio a la excitación.